

Wolfgang Schermann

UNTERSUCHUNGEN DER THERMOELEKTRISCHEN
UND LEITFÄHIGKEITS-EIGENSCHAFTEN
AN DEN SYSTEMEN SILBER-TELLUR,
SILBER-SELEN UND SELEN-TELLUR

Frankfurt am Main 1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546413_0016

Untersuchungen der thermoelektrischen und
Leitfähigkeits-Eigenschaften an den Systemen
Silber-Tellur, Silber-Selen und Selen-Tellur.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann-Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

vorgelegt von
Wolfgang Schermann
Frankfurt am Main

1964

Gedruckt mit Genehmigung
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann-Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main



1. Gutachter : Prof.Dr.H.Staude
2. Gutachter : Prof.Dr.W.Martienssen

Tag der mündlichen Prüfung: 21.7.1964

Tag der Promotion: 27.7.1964

Inhaltsverzeichnis.

	Seite:
I.) Einleitung	1 - 2
II.) Zur Ermittlung der Schmelzdiagramme:	
A.) Die Differential-Thermo-Analyse, D-T-A.	
a) Prinzip der D-T-A.	3 - 4
1) Meßanordnung, Aufbau und Blockschaltbild	4 - 6
2) Schaltung der Thermoelemente bei der D-T-A.	7
3) Ofenhalterung	8
4) Temperatur-Zeit- und D-T-A-Kurven; Meßdiagramme der Eichsubstanz Blei	9 - 12
B.) Die Schmelzdiagramme.	
a) Die binären Mischungen (Zweikomponenten- Legierungen)	13 - 15
1) Silber-Tellur-Diagramm: Ag-Te	16 - 18
2) Silber-Selen-Diagramm : Ag-Se	18 - 20
3) Selen-Tellur-Diagramm : Se-Te (Kofler-Mikroheiztisch, Berechnung der Soliduskurve)	20 - 25
4) Metallschliffaufnahmen der Systeme Ag-Te, Ag-Se und Se-Te	26 - 30
III.) Die Thermospaltung.	
a) Zur Ermittlung der differentiellen Ther- mospaltung α . Berechnung des Peltierkoeffizienten $\pi_{A,B}$	31 - 33
1) Aufbau der Meßapparatur	34 - 35
2) Meßergebnisse der Systeme Ag-Te, Ag-Se und Se-Te	36 - 40
3) Erläuterungen zu den Meßdiagrammen	41 - 42
b) Die elektrische Leitfähigkeit σ :	
1) Erläuterung zur Leitfähigkeit	43 - 45
2) Meßanordnung: Thomson-Wheatstone-Brücke Keithley-Megohm-Brücke	46 - 47
3) Meßergebnisse der Systeme Ag-Te, Ag-Se und Se-Te	
4) Vergleichende Diskussion der Ergebnisse	53 - 54

III.) c) Die Wärmeleitfähigkeit λ :

1) Zur Wärmeleitfähigkeit am linearen Leiter	55 - 57
2) Schematischer Versuchsaufbau	58 - 59
3) Meßergebnisse der Wärmeleitfähigkeit der Systeme Ag-Te, Ag-Se und Se-Te	60 - 63
4) Erläuterungen	64
5aa) Ermittlung der Elektronenwärmeleitfähigkeit	65 - 68
bb) Die Berechnung der Effektivität z	69 - 71
d) Die Mikrohärtemessung.	72
1) Die Vickers-Härte (HV) und die Knoop-Härte (HK)	72 - 74
2) Der Mikro-Testor	75 - 77
3) Meßergebnisse der Vickers-Härte (HV) und der Knoop-Härte (HK) der Systeme Ag-Te, Ag-Se und Se-Te	78 - 83
4) Vergleichende Diskussion	84 - 86

IV.) 1) Tabellarische Gesamtübersicht der Meßergebnisse	87 - 89
2) Diskussion und Vergleich mit anderen Autoren, Modell des Leitungsmechanismus von Ag_2X -Legierungen	90 - 93
3) Zusammenfassung	94 - 96

V.) Anhang:

1) Literaturverzeichnis	97 - 100
2) Alphabetisches Verzeichnis der in dieser Arbeit verwendeten Symbole	101 - 104
3) Verzeichnis der Abbildungen	105 - 106
4) Lebenslauf	

I.) Einleitung.

In der Diplomarbeit wurde festgestellt, daß in dem System Silber-Tellur eine Korrelation zwischen dem Verlauf des Phasendiagrammes und dem der Thermospannung besteht. Das Phasendiagramm ist schon früher vermessen worden (G.Pellini, E.Quercigh (51)) und auch die Nachprüfung in der Diplomarbeit stimmte mit den in der Literatur angegebenen Werten überein. Es bestanden allerdings noch Unklarheiten über das Auftreten von Verbindungen, die von einigen der Untersucher vermutet, von anderen abgelehnt werden. Kämen die von manchen Autoren angenommenen Verbindungen tatsächlich vor, so müßte sich dies im Diagramm bemerkbar machen. Bisher gilt das nur für das Silbertellurid Ag_2Te . Es schien daher angebracht, das Phasendiagramm mit einer genaueren Methode, der Differential-Thermo-Analyse (D-T-A) nochmals aufzunehmen und zu untersuchen, ob außer den bisher festgestellten noch andere ausgezeichnete Punkte vorkommen. Als weitere Untersuchungen zur Unterstützung der Differential-Thermo-Analyse können noch Mikroschliffe und Mikrohärtemessungen in Betracht gezogen werden.

Angenommen wird die Existenz von Ag_3Te_2 , die noch völlig unsicher ist, wenn auch an dem Verlauf der Thermospannung es nicht von der Hand zu weisen wäre. Andererseits ist das System Silber-Tellur nicht dazu angetan, eine andere Verbindung als Ag_2Te zu vermuten (L.F.Mondolfo 45). Dies ist allerdings kein hinreichender Grund, an dem Vorkommen der vermuteten Verbindungen zu zweifeln. Schwerwiegender ist es, daß es nicht gelingt, sie formelmässig so darzustellen, daß nicht unbewiesene Annahmen ad hoc gemacht werden müssen. Die Vermutung liegt nahe, daß es sich eventuell um Häufungsstellen bzw. Überstrukturen handeln könnte, die durchaus nicht als chemische Verbindungen anzusprechen sind, die sich aber beim Auskristallisieren in einer einigermaßen konstanten Zusammensetzung bilden können.

Liegt eine Verbindung vor, so braucht diese nicht als distektischer Punkt wahrnehmbar sein, da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden kann, daß ein solcher Punkt - wie im System Natrium-Kalium (peritektisch) - nur in der festen

Phase vorkommt. Auf jeden Fall ist es unwahrscheinlich, daß er so liegt, daß sich nicht eine Abweichung (Diskontinuität) von einem monotonen Verlauf der Kurve bemerkbar macht.

In Ergänzung zu diesem System lag es nahe, noch das System Silber-Selen in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen, das nach den Literaturangaben (G.Pellini (52), M.Hansen (20)) mit dem Silber-Tellur-Diagramm manche Ähnlichkeit, andererseits aber wiederum charakteristische Unterschiede aufweist. Schließlich kommt noch eine Untersuchung des Systemes Selen-Tellur in Frage.

Außer der Thermospannung ist sowohl aus theoretischen (L.Onsager (49), H.B.Callen (9)) wie aus praktischen Erwägungen (K.Sagel (59)) die Kenntnis der elektrischen (O.Böttger (67)) und thermischen Leitfähigkeiten (A.Joffe (26), de Groot (18)) von Bedeutung, zumal vermutet werden kann, daß auch hier Beziehungen zu dem Phasendiagramm (I.Rosenman (57), O.Böttger (6), P.Junod (28), A.H.Hebb (23)) bestehen.

II.) Zur Ermittlung der Schmelzdiagramme:

A.) Die Differential-Thermo-Analyse, D-T-A.

a) Prinzip der D-T-A.

Zur Untersuchung der Phasendiagramme der Zweikomponenten-Systeme Silber-Tellur, Silber-Selen und Selen-Tellur wurde die thermische Analyse herangezogen. Man nimmt bei der thermischen Analyse Aufheizungs- und Abkühlungskurven als Funktion der Zeit auf. Reaktionen und Umwandlungen innerhalb der Probe, die exotherm oder endotherm sein können, beeinflussen die Gleichmäßigkeit der Temperatur-Zeit-Kurve. Vernachlässigt man die Dampfphase, so ergibt sich das Gibbs'sche Phasengesetz ($P+F = K+1$). Dies bedeutet für zwei Komponenten und zwei Phasen, die bei einem vorgegebenen Druck im Gleichgewicht stehen, daß die Temperatur des Umwandlungsvorganges konstant sein muß.

Bei der Differential-Thermo-Analyse mißt man die Temperaturdifferenz der Probe zu einer Vergleichssubstanz, z.B. Nickel. Nach A.J. Dekker (10) ist die spezifische Wärme $C_p(T)$ des Nickels (Abb.1) oberhalb des Curiepunktes T_C von ca. 610°C unabhängig von der Temperatur, somit der Wärmehalt ($H(T,p)$) eines Nickeltiegels im Bereich von ca. 615°C bis 1000°C eine lineare Funktion der Temperatur. In diesem Temperaturbereich liegen die meisten Haltepunkte der Systeme Ag-Te und Ag-Se.

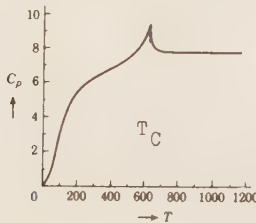


Abb.1

$C_p(T)$ in cal/Mol.grad für Nickel als Funktion der absoluten Temperatur T .

Im Temperaturbereich von $300 - 600^{\circ}\text{C}$ ist der Wärmehalt des Nickel-Vergleichskörpers zwar keine lineare, aber doch eine eindeutige Funktion der Temperatur; dies muß bei der Auswertung berücksichtigt werden (Eichung).

Die Zuleitungen und Ableitungen zu den Thermoelementen sind gleich lang, damit die Wärmeleitung und die Wärmestrahlung möglichst gleich sind. Weiterhin ist es notwendig, daß jede Aufheizung weitgehend stetig und monoton erfolgt, damit man eindeutig feststellen kann, ob Unregelmäßigkeiten und Umwandlungen in den Proben auftreten.

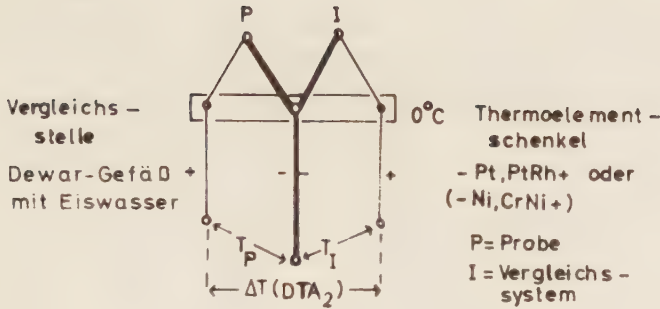
Es mußte darauf geachtet werden, daß Probe und Vergleichskörper immer wieder an die gleiche Stelle des Ofens kamen, (PD 3 Röhrenofen von Heraeus; Maximaltemperatur 1250°C), da die Lage den Temperaturgradienten beeinflusst.

Die D-T-A-Methode erlaubt eine Absolutmessung der Temperatur von etwa $1/10^{\circ}\text{C}$ im Temperaturbereich von 300°C bis 1000°C , so daß man mit verhältnismäßig geringen Substanzmengen (0,2 - 0,8 g) auskommt. Dies ist vorteilhaft, weil in diesen Systemen für manche Zusammensetzungen es sich als schwierig erwiesen hat, größere Probenkörper herzustellen.

1) Meßanordnung, Aufbau und Blockschaltbild.

Als Meß- und Registriereinrichtung wurde die D-T-A-Universal-Apparatur (Differential-Thermo-Analysator) der Firma Hartmann & Braun verwendet. Sie besteht aus einem Photozellenkompensator, einer Vorrichtung zur Temperaturmessung mit sechs Schreibstellen, einem Regelschrank zur Regelung des Temperaturanstiegs als Funktion der Zeit mit gleichzeitiger Steuerung des Heiztransformators nach einem vorgegebenen Programm.

Man kann die Temperatur des Vergleichskörpers und der Probe sowie die Temperaturdifferenz beider Systeme gegeneinander gleichzeitig messen. (Abb.2)

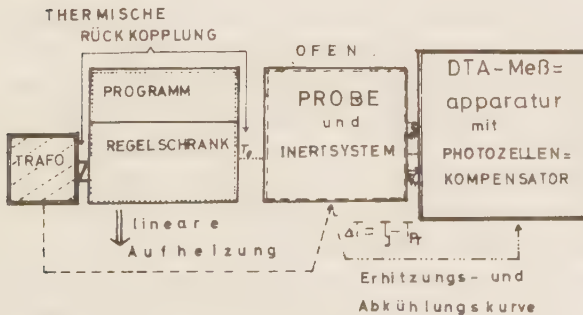


Schaltung der Thermoelemente

Abb.2

Der Meßbereich der linearen Skala des Schreibers beträgt 0,5 - 50 mV; er kann durch einen Hilfsstrom auf 110 mV erweitert werden. Dieser Skalenumfang ist in 100 Skalenteile eingeteilt. Bei der Temperatur-Differenz-Messung (in den beiden gleichwertigen D-T-A-Bereichen; Bereichsumfang 0,025 - 10 mV) kann die Nulllinie an jeden beliebigen Punkt der Skala verschoben werden.

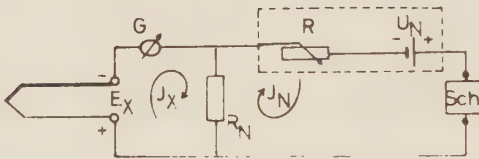
Das Blockschaltbild (Abb.3) zeigt den apparativen Aufbau schematisch.



BLOCK-SCHALTBILD.

Abb.3

Ein Schreiber mit Photozellenkompensator (Abb.4) registriert die Temperatur der Probe T_{Pr} und die Vergleichstemperatur T_I des Nickeltiegels. Die Temperaturdifferenz $\Delta T = T_I - T_{Pr}$ wird verstärkt und im D-T-A-Bereich geschrieben.



LINDECK-ROTHE -
KOMPENSATOR

Abb.4

Die dem Photozellenkompensator zu Grunde liegende Meßanordnung ist der Lindeck-Rothe-Kompensator; der Widerstand R ist ein Photowiderstand und die Batterie U_N ein Verstärker. Ein Lichtstrahl beleuchtet über den Spiegel des Galvanometers "G" den Photowiderstand, dessen Photostrom verstärkt wird, bis an dem Normalwiderstand R_N eine der angelegten Thermospannung E_X entgegengesetzte Kompensationsspannung auftritt. Die Spannung E_X wird von dem Schreiber Sch registriert.

Die monotone Aufheizung des Ofens und damit der Probe wird durch einen Fallbügelregler erreicht. Der zeitliche Ablauf der Regelung wird mit einer Programmscheibe festgelegt, die entsprechend der Geschwindigkeit der Aufheizung (bestimmt durch die Begrenzungskurve der Scheibe) aus Metall ausgeschnitten wird.

Es erweist sich für die Geschwindigkeit der Aufheizung als ausreichend, ein Temperaturintervall von ca. 1000°C in vier Stunden zu durchlaufen. Eine Messung der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Ofen ergab, daß in den vorliegenden Untersuchungen zwischen $200 - 1000^{\circ}\text{C}$ während des Anheizvorganges eine maximal 80°C betragende Temperaturdifferenz auf-

3) Ofenhalterung.

Die Versuchsanordnung im Ofen zeigt Abb.6.

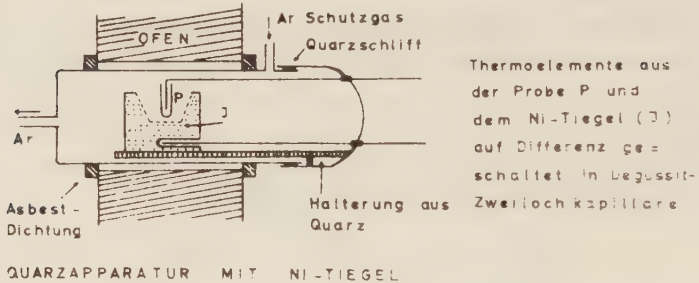


Abb.6

In dem Röhrenofen liegt ein Quarzrohr, das, zur Vermeidung der Oxydation der Proben, von Argon als Schutzgas durchspült wird. Das eine Ende des Quarzrohres ist mit einem Schliff versehen, in dessen Kappe die Quarzdurchführungen für die Thermopaare des Pt-PtRh-Thermoelementes zur Messung der Temperaturen T_P und T_I und eine Quarzhalterung des Nickeltiegels freitragend eingeschmolzen sind.

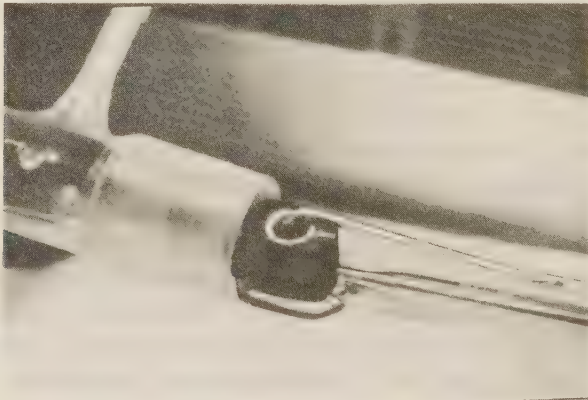


Abb.7

Die Abbildung 7 ist eine Photographie und zeigt einen Teil der gesamten Ofenhalterung, den Nickeltiegel, der als Vergleichskörper dient und die Thermoelementzuführungen.

Die Quarzhalterung trägt den Nickeltiegel mit einem Degussit-Einsatz. Der Degussit-Einsatz besteht aus reinem Al_2O_3 (Degussit 23). Die Degussit-Zweilochkapillaren und ein Quarzröhrchen schützen die Thermoelemente. Der gesamte Ofeneinsatz besteht aus Quarz mit Quarzschliff und Argonschutzgaszuleitung (links oben im Bild Abb.7).

4) Temperatur-Zeit- und D-T-A-Kurven;

Meßdiagramme der Eichsubstanz Blei.

Die Abbildung 8 zeigt den schematischen Verlauf einer Temperatur-Zeit-Kurve mit einem Umwandlungspunkt (z.B. dem Schmelzpunkt von Blei bei $327,3^\circ\text{C}$ ($\approx 2,560$ mV)).

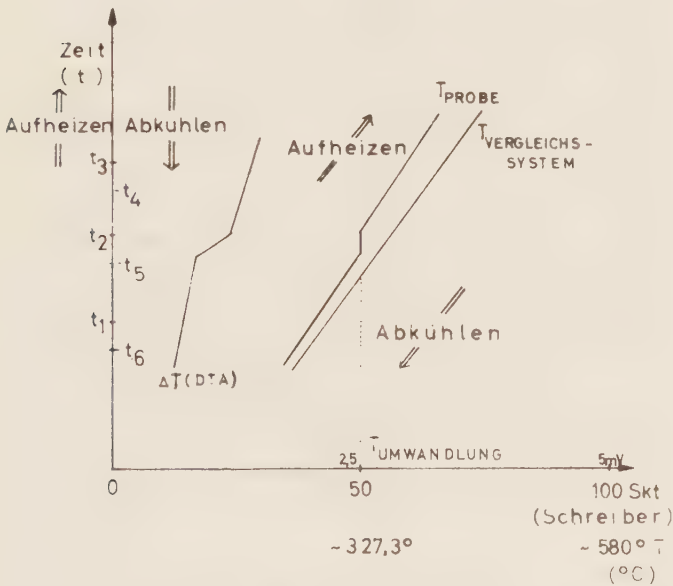


Abb.8

Schematisches Diagramm des Aufheizungs- bzw. Abkühlungsvorganges bei der D-T-A.

Es sind der Temperaturverlauf der Probe T_P , der Temperaturverlauf des Vergleichskörpers T_I und der Temperaturdifferenz ΔT als Funktion der Zeit (t) in relativen Einheiten eingezeichnet. Beim Aufheizen werden die Kurven von unten nach oben durchlaufen, beim Abkühlen von oben nach unten.

liegt in der Mitte des Meß-Streifens. Die Skalenwerte der ΔT -Kurve sind in Millivolt über dem Diagramm (Abb.9 und 9a) angegeben. Die Temperaturskala in Millivolt bzw. Grad Celsius ist am unteren Rand des Meßstreifens vermerkt.

Die Temperatur-Zeit-Kurven des Nickeltiegels und der Bleiprobe weichen in Bereichen ohne Umwandlung nur gering voneinander ab. Der Bereich 1 (Abb.9) auf der Temperatur-Differenz-Kurve 2 im D-T-A-Bereich zeigt den exothermen Vorgang, das Freiwerden der Erstarrungswärme der analysenreinen Eichsubstanz Blei an.

Das Meßdiagramm Abb. 9a gibt Aufheizungs- und Abkühlungskurven wieder. Die Abkühlungskurven 2/3 im unteren Abschnitt der Abbildung gehören zu einem vorangegangenen Aufheißvorgang. Die D-T-A-Kurve weist im Punkt 1 auf einen exothermen Vorgang hin. Anstatt die Aufheizungskurve im oberen Teil des Diagramms 9a von Zimmertemperatur zu beginnen, wurde der Schmelzofen (vgl. Punkt 4, Abb.9a) nach Überschreiten der Umwandlungstemperatur (Punkt 1) der Abkühlungskurve von neuem aufgeheizt. Der Umwandlungspunkt (Punkt 5) der Aufheizungskurven ist eine Folge des endothermen Schmelzprozesses der untersuchten Bleiprobe. Kurven mit negativer Steigung im Diagramm (Abb.9a) sind Abkühlungskurven, Kurven mit positiver Steigung sind Aufheizungskurven. Die ΔT -Kurve wurde wieder im D-T-A-Bereich geschrieben. Im Vergleich zu Abb.9 rücken die Temperatur-Zeit-Kurve der Probe und des Vergleichskörpers weiter auseinander, denn die Abkühlung bzw. Aufheizung erfolgte schneller als der Temperatenausgleich im Gesamtsystem.

Der Unterschied der Meßwerte bei langsamer Aufheizung zu denen bei Abkühlung beträgt 2 bis 2,5°C.

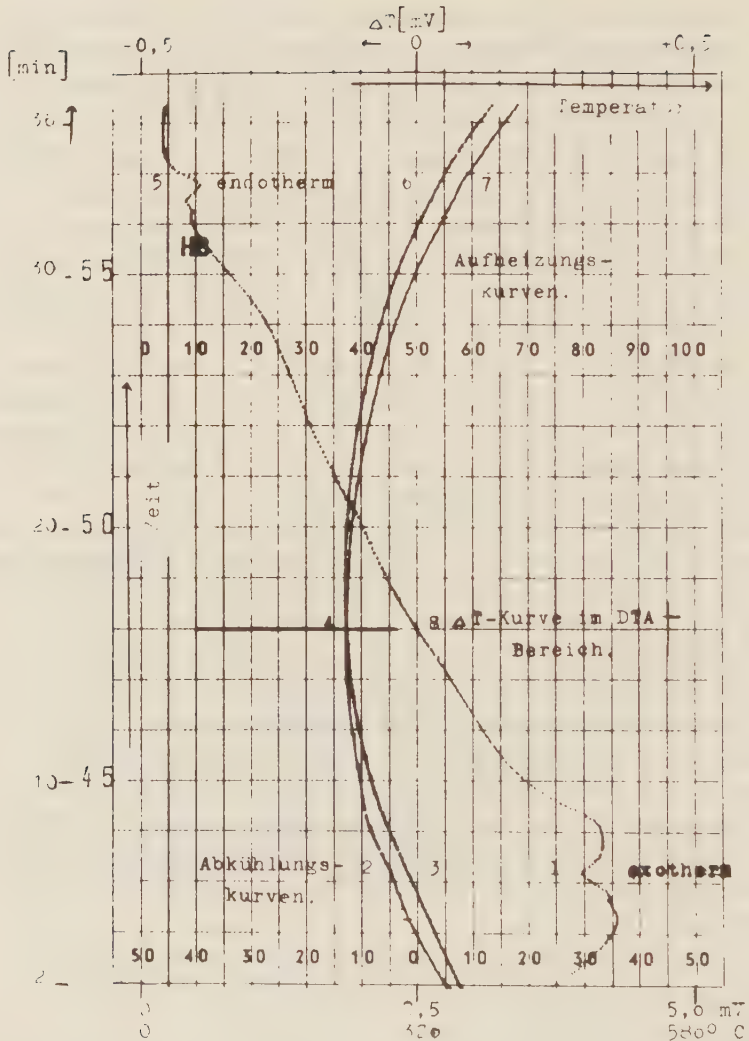


Abb.9a

Erläuterung: Exothermer Vorgang in Punkt 1
 Temperatur-Zeit-Kurve der Probe:
 2/4 Abkühlungskurve und 4/7 Aufheizungskurve
 Temperatur-Zeit-Kurve des Vergleichskörpers:
 3/4 Abkühlungskurve und 4/6 Aufheizungskurve
 Punkt 4: Wärmeabgabe = Wärmeaufnahme
 Endothermer Vorgang in Punkt 5
 Die Abkühlungskurven gehören zu einem vorangegangenen Auf-
 heizungsvorgang.

B.) Die Schmelzdiagramme.

a) Die binären Mischungen (Zweikomponenten-Legierungen)

Aus der Thermodynamik der binären Mischphasen (R.Haase 19) sind mathematisch alle Relationen bekannt, welche die Temperatur-Molenbruch-Abhängigkeit bei isobaren Schmelzdiagrammen beschreiben. Die Koexistenzkurven mehrerer Phasen in isobaren Schmelzdiagrammen sind festgelegt durch die Gleichheit der chemischen Potentiale in den einzelnen Phasen; die einzelnen Erscheinungen von

- 1) völliger Mischbarkeit
- 2) dem Auftreten von Eutektika
- 3) dem Auftreten von Peritektika
- 4) dem Auftreten von Mono-(Dis-)tektika

(Mischungslücken in flüssiger oder fester Phase)

lassen sich vom System aus dadurch erklären, daß gerade diese bestimmte Zustandsform (1-4) energetisch am günstigsten ist und zu einem Minimalwert der molaren freien Enthalpie (Energie) als Stabilisierungsbedingung führt. (Energetisches Minimalprinzip).

Da in der Literatur keine einheitliche Bezeichnung vorkommt, wird die Darstellung nach C.E.Birchall (5) für die verschiedenen isothermen Umwandlungen eines dreiphasigen Zweikomponentensystemes (vgl. 2-4) benutzt.

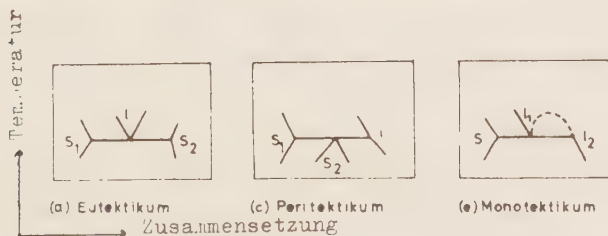


Abb.9b

Es bedeuten s = feste Phase (solidus)

l = flüssige Phase (liquidus)

L.F.Mondolf (45) hat auf empirisch-statistischem Wege eine Methode ausgearbeitet, die es erlaubt, aus den Werten der Atomradien, der Elektronegativität, den Schmelzpunkten und spezifischen Wärmen, Wahrscheinlichkeitsaussagen über das Auftreten von Eutektika, Peritektika und Monotektika in Phasendiagrammen von Zweikomponentensystemen zu machen. Unter Zugrundelegung der statistischen Tabellen von Mondolfo kommt man für die Systeme Silber-Tellur und Silber-Selen zu dem Ergebnis, daß Eutektika und Monotektika mit Verbindungsbildung auftreten sollten. Weiterhin ergibt sich für das System Selen-Tellur eine vollständige Mischbarkeit in fester und flüssiger Phase.

Unter der Annahme einer lückenlosen Mischkristallbildung läßt sich die Solidus-(Liquidus-)Kurve für das isobare Schmelzgleichgewicht (R.Haase (19)) folgendermaßen berechnen:

Das chemische Potential der Teilchenart i für Mischungen lautet allgemein:

$$(1) \mu_i = \mu_{oi} + RT \cdot \ln x_i \cdot f_i,$$

wobei x_i = wahrer Molenbruch und f_i der Aktivitätskoeffizient ist. Bei der Annahme einer idealen Mischung ist der Aktivitätskoeffizient $f_i = 1$.

Im Gleichgewicht der beiden Phasen ' und '' ist

$$(2) \mu_i' = \mu_i'' = \dots, \quad (T_i' = T_i'' = \dots, \quad P_i' = P_i'' = \dots)$$

Aus Formel (1) und (2) erhält man

$$(3) \ln \frac{x_i' f_i'}{x_i'' f_i''} = \frac{\mu_{oi}' - \mu_{oi}''}{RT} \quad (i=1,2)$$

Da (4) $\frac{\partial(\mu_{oi}(T))}{\partial T} = - \frac{H_{oi}}{T^2}$ ist, ergibt sich durch

Integration über die Grenzen T_i bis T mit T_i = Schmelztemperatur des reinen Stoffes i unter dem Druck P :

$$(5) \frac{\mu_{oi}(T)}{T} - \frac{\mu_{oi}(T_i)}{T_i} = - \int_{T_i}^T \frac{H_{oi}}{T^2} dT = \int_{T_i}^T \frac{H_{oi}' - H_{oi}''}{T^2} dT,$$

da $\mu_{oi}(T) = \mu_{oi}(T_i)$ gilt. Aus Gleichung (3) und (5) erhält man

$$(6) \quad \ln \frac{x_i' f_i'}{x_i'' f_i''} = \int_{T_i}^T \frac{\Lambda_i}{RT^2} dT = \ln \frac{x_i'}{x_i''},$$

mit $\Lambda_i = H_{oi}' - H_{oi}''$

als molarer Schmelzwärme der reinen Komponente ($i=1,2$).

Läßt man der Einfachheit halber die Doppelstriche weg und setzt weiterhin eine ideale Mischung in fester und flüssiger Phase voraus, d.h. $f_i = f_i'$ ($i=1,2$) und

$\Lambda_i = \Lambda_{oi} = \text{const.}$ im betrachteten Temperaturbereich, dann erhält man (J.J.van Laar 34) mit

$$\lambda_i = -\frac{\Lambda_{oi}}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T} \right), \text{ da } x_1 + x_2 = x_1' + x_2' \text{ ist:}$$

$$(7) \quad x_2 = \frac{e^{\lambda_1} - 1}{e^{(\lambda_1 - \lambda_2)} - 1} = 1 - x_1 \text{ für die Solidus-Kurve}$$

$$x_2' = \frac{e^{\lambda_1} - 1}{e^{\lambda_1} - e^{\lambda_2}} = 1 - x_1' \text{ für die Liquidus-Kurve.}$$

Benutzt man als Vereinfachung der Formel die beiden ersten Glieder der Exponentialreihe, so ergibt sich näherungsweise:

$$(8) \quad \frac{1}{x_2} = 1 - \frac{\Lambda_{o2}}{\Lambda_{o1}} \cdot \frac{T_1}{T_2} \cdot \left(\frac{T - T_2}{T - T_1} \right) = 1 - F \cdot \left(\frac{T - T_2}{T - T_1} \right).$$

Der Faktor $F = \frac{\Lambda_{o2}}{\Lambda_{o1}} \cdot \frac{T_1}{T_2}$ ist bei idealen Mischungen eine Konstante; speziell für das System Selen-Tellur ist $F \approx 1$.

1) Silber-Tellur-Diagramm: Ag-Te.

Die Proben wurden aus Pulver gepreßt und unter Argon-Schutzgasatmosphäre in geschlossenen Quarzröhrchen geschmolzen. Sie wurden sowohl zur Ermittlung der Schmelzdiagramme mit der D-T-A als auch zu thermoelektrischen und mikroskopischen Untersuchungen herangezogen.

Die Zusammensetzung der Proben ist aus der Tabelle ersichtlich, die allen Messungen vorangestellt ist. Die Probennummern sind in den einzelnen Diagrammen eingetragen.

Die Schmelz-(Erstarrungs-)punkte sind bis auf 1 bis 2,5°C genau reproduzierbar.

Zusammensetzung der Proben Ag-Te:

Probennummer	1	2	3	4	5	6	7	8
Ag+Gew% Te	0	3	6	9	12	15	35	37
Ag+Atom% Te	0	2,57	5,16	7,77	10,4	13,1	31,4	33,4

Probennummer								
Ag+Gew% Te	37,5	42,0	48,0	58	70	87,5	99,9	(Te)
Ag+Atom% Te	33,9	39,4	44,3	54,1	66,5	85,5	100	(Te)

Die einzelnen Phasenbereiche im Silber-Tellur-Diagramm sind durch die Buchstaben (a) - (g) gekennzeichnet.

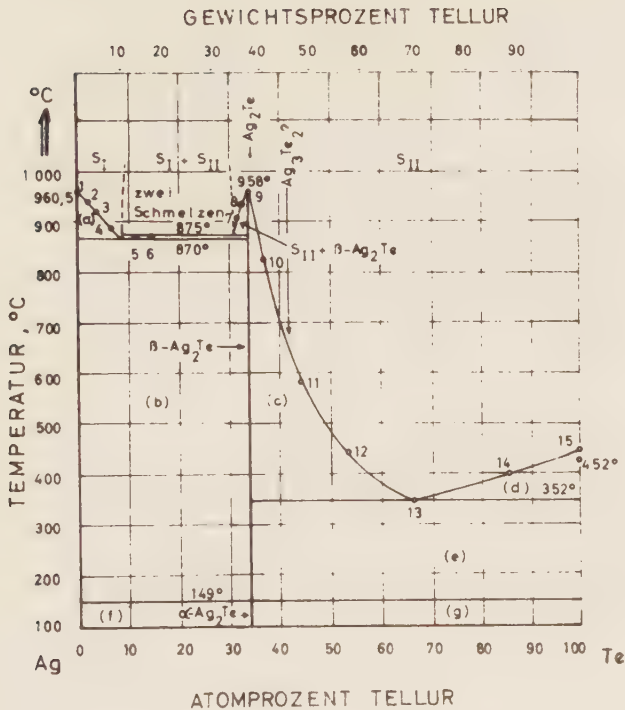


Abb.10

Phasenbereiche:

- (a) Silber und Schmelze S_I
- (b) Silber mit der Hochtemperaturmodifikation des Silbertellurids ($\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$)
- (c) Schmelze S_{II} mit der Hochtemperaturmodifikation des Silbertellurids ($\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$)
- (d) Schmelze S_{II} mit Tellur
- (e) Hochtemperaturmodifikation des Silbertellurids ($\beta\text{-Ag}_2\text{Te}$) mit Tellur
- (f) Silber mit der Tieftemperaturmodifikation des Silbertellurids ($\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$)
- (g) Tellur mit der Tieftemperaturmodifikation des Silbertellurids ($\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$)

Das Diagramm Abb.10 zeigt drei auffallende Bereiche, ein Monotektikum mit einer Phasenbreite von 20 Atom% Tellur (Mischungslücke in der flüssigen Phase, zwei Schmelzen $S_I + S_{II}$), Verbindungsbildung (Silbertellurid Ag_2Te mit den beiden Modifikationen, der β - und der α -Form mit einem Umwandlungspunkt von ca. $149^{\circ}C$) und ein Eutektikum zwischen Ag_2Te und Tellur (mit einer Zusammensetzung $Ag+70$ Gew% Te).

Die Untersuchungen gaben keinen Anhaltspunkt für das Auftreten der umstrittenen Ag_3Te_2 -Verbindung, die nach G.Pellini (51) existieren kann. Anhand der später folgenden Schliffbilder lassen sich das Monotektikum, die Verbindungsbildung und das Eutektikum gut erkennen in Übereinstimmung mit dem Schmelzdiagramm.

2) Silber-Selen-Diagramm: Ag-Se.

Die statistischen Untersuchungen von L.F.Mondolfo (45) durch Vergleich einiger Eigenschaften (Pauling'scher Valenz, Elektronegativität, Atomvolumen etc. vgl. S.14) der reinen Ausgangsstoffe Silber, Tellur und Selen ergeben, wie es auch die Messungen bestätigen, in den Diagrammtypen von Ag-Te und Ag-Se, im groben betrachtet, manche Ähnlichkeiten. Das Ag-Te-System hat im Vergleich zum Ag-Se-System als charakteristischen Unterschied statt eines Eutektikums ein zweites Monotektikum (vgl.Abb.11).

Für die Zusammensetzung der im Schmelzdiagramm Ag-Se der Abb.11 eingezeichneten Proben (1 - 16) gilt:

Zusammensetzung der Proben Ag-Se:

Probennummer	1	2	3	4	5	6	7	8
Ag+Gew% Se	0	3	6	9	12	20	25	27
Ag+Atom% Se	0	4,11	8,15	12,1	15,9	25,7	31,8	34,0
Probennummer	9	10	11	12	13	14	15	16
Ag+Gew% Se	27,5	32	38	48	58	70	93	99,9 (Se)
Ag+Atom% Se	34,5	39,5	45,8	56,1	65,7	76,4	95,0	100 (Se)

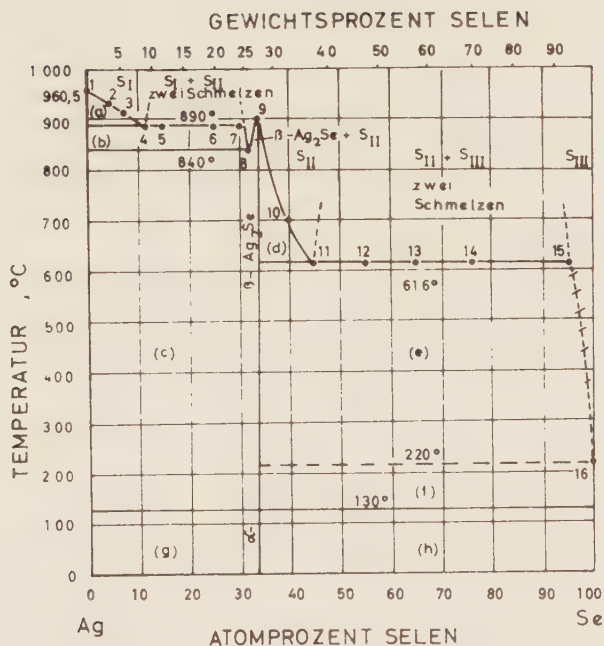


Abb.11

Die einzelnen Phasenbereiche (a)-(h) sind charakterisiert durch:

- (a) Silber und Schmelze S_I
- (b) Silber und Schmelze S_{II}
- (c) Silber mit der Hochtemperaturmodifikation des Silberselenids (β-Ag₂Se)
- (d) Hochtemperaturmodifikation des Silberselenids (β-Ag₂Se) und Schmelze S_{II}
- (e) Hochtemperaturmodifikation des Silberselenids (β-Ag₂Se) und Schmelze S_{III}
- (f) Hochtemperaturmodifikation des Silberselenids (β-Ag₂Se) und Selen
- (g) Silber mit der Tieftemperaturmodifikation des Silberselenids (α-Ag₂Se)
- (h) Tieftemperaturmodifikation des Silberselenids (α-Ag₂Se) und Selen

Das Schmelzdiagramm des Silber-Selens zeigt zwei Monotektika (das erste besteht aus den zwei Schmelzen S_I und S_{II} mit einer Phasenbreite von ca. 20 Atom% Se, das zweite aus den zwei Schmelzen S_{II} und S_{III} mit einer Phasenbreite von ca. 50 Atom% Se). Beide Monotektika werden durch die Verbindung Ag_2Se voneinander getrennt. Das Silber-selenid Ag_2Se existiert in zwei Modifikationen, der Hochtemperaturform β - und der Tieftemperaturform α - Ag_2Se , die sich bei ca. $130^\circ C$ ineinander umwandeln können.

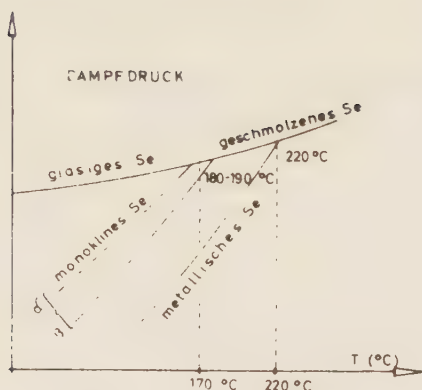
Die Strichelung der Begrenzungskurve der Monotektika gibt an, daß die Abgrenzungen in der flüssigen Phase nicht weiter ermittelt werden konnten; dies gilt für das Ag-Te- und Ag-Se-Diagramm (Abb.10 und Abb.11) in gleicher Weise.

Die Silberkonzentration in den intermetallischen Verbindungen Silbertellurid und Silber-selenid wurde nach Volhard (74) mit n/10 Ammoniumrhodanid titrimetrisch mit Ammonium-eisen (III)-sulfat als Indikator bestimmt. Die Zusammensetzung der Legierungen entspricht bis auf 0,2 % den in den Tabellen angegebenen Werten.

Die im Abschnitt B 4) später folgenden Mikroschliffaufnahmen zeigen deutlich die in den Schmelzdiagrammen angegebene Legierungsstruktur.

3) Selen-Tellur-Diagramm: Se-Te.

Das atomare bzw. ionale Radienverhältnis von Selen-Tellur (der 'size'-Faktor) entspricht der Hume-Rothery-Regel (25). Somit sind lückenlose Mischungen (L.F.Mondolfo (45)) möglich. Ähnlich wie beim Schwefel gibt es beim Selen (vgl.Abb.10, A.P.Saunders (63)) mehrere Modifikationen. Die metallischen Modifikationen des Selens bzw. des Tellurs haben hexagonale Kristallstruktur (Strukturtyp A8, W.P.Pearson (50)). Tellur ist als Halbmetall anzusehen und Selen als Isolator.



Dampfdruckkurven der verschiedenen
Modifikationen des Selen (nach
A P Saunders)

Abb.12

Die glasige Modifikation des Selen kann durch Unterkühlung aus der metallischen Modifikation entstehen, wenn die Keimwachstumsgeschwindigkeit zu gering ist. Weiterhin gibt es noch zwei monokline α - und β -Modifikationen, wie das schematische Diagramm Abb.12 zeigt.

Das Auftreten der glasigen Modifikation erschwerte die Bestimmung der Schmelzpunkte der selenreichen Proben der Mischkristalle von Selen-Tellur (Probe 1-4) in Abb.13. Die Differential-Thermo-Analyse ergab für diese Proben nur eine Genauigkeit bis auf 10°C . Da dieses Ergebnis unbefriedigend ist, wurden die Schmelzpunkte der Proben 1-4 zusätzlich nach einem Verfahren von "Kofler" bestimmt.

Kofler benutzt zur Bestimmung des Schmelzpunktes ein Mikroskop mit einem heizbaren und genau temperatur-regelbaren Objektisch. Man beobachtet die auf dem Mikrotisch liegende Probe durch das Mikroskop und reguliert gleichzeitig langsam die elektrische Heizung. Man erkennt dann beim Schmelz- bzw. Erstarrungsvorgang der Probe die sich ändernde Struktur und liest gleichzeitig an einem geeichten Thermometer die Schmelz-(Erstarrungs-)temperatur der Probe ab. Die Meßgenauigkeit nach diesem Verfahren beträgt $1-2^{\circ}\text{C}$.

Die Abbildung 13 zeigt das Schmelzdiagramm Selen-Tellur. Selen und Tellur bilden eine lückenlose Mischkristallreihe.

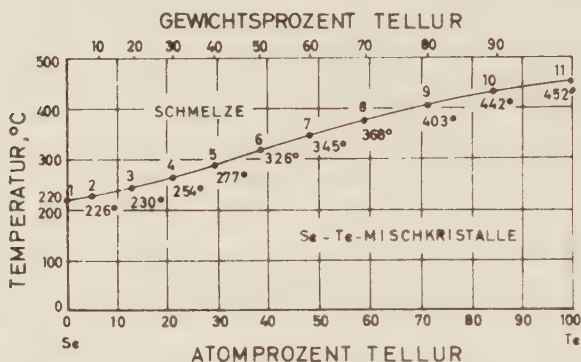


Abb.13

Der Verlauf der Schmelz-(Solidus-)Kurve ist eine Folge der Gitteraufweitung (Lattice Spacing) des hexagonalen Selen bei Hinzulegieren von Tellur. Nach der Vegard'schen Regel (L.Vegard (70,71)) erhält man eine nahezu lineare Gitterparameteränderung. Die Eigenschaften der Mischkristalle (Dichte, Schmelzpunkt) ändern sich als Funktion der Zusammensetzung.

Die Abweichungen von der oben angegebenen Vegard'schen Regel nach röntgenographischen Untersuchungen von E.Grison (17) hängen von der Verkürzung des van der Waal'schen Abstandes zwischen Selen- und Tellur-Ketten ab. Weiterhin ändert sich (E.Grison (17)) der Gitterparameter c fast linear, während der Gitterparameter a mit der Zusammensetzung einige Unregelmäßigkeiten aufweist. Beim Selen-Tellur existiert ein kovalenter Bindungsanteil.

In den Selen-Tellur-Legierungen wurde der Tellurgehalt nach einer Methode von W.T.Schrenk (64) bestimmt, dabei wird Tellur (IV) in Tellur (VI) überführt, während Cr (VI) des Titriermittels Kaliumdichromat zu Cr (III) reduziert wird. Als Redox-Indikator wurde schwefelsaure 0,5%ige Diphenylaminlö-

sung benutzt. Die angegebenen Zusammensetzungen der Selen-Tellur-Proben ergaben sich bis auf 0,8-1,0%.

Die Solidus-Kurve der lückenlosen Mischkristallreihe des Selen-Tellur-Systems läßt sich unter der Annahme einer idealen Mischung nach der früher angegebenen Formel (8)

$$\frac{1}{x_1} = 1 - \frac{\lambda_{o2}}{\lambda_{o1}} \cdot \frac{T_1}{T_2} \cdot \left(\frac{T - T_2}{T - T_1} \right),$$

berechnen.

Dabei sind: x_2 der Molenbruch der 2. Komponente Tellur,

$T_1 = 220^\circ\text{C}$ die Schmelztemperatur des Selen,

$T_2 = 452^\circ\text{C}$ die Schmelztemperatur des Tellurs,

$$\frac{\lambda_{o2}}{\lambda_{o1}} = 2 \text{ (vgl. E.H.Sargent (62) das Verhältnis der entsprechenden molaren Schmelzwärmen.)}$$

Der Faktor $F = \frac{\lambda_{o2}}{\lambda_{o1}} \cdot \frac{T_1}{T_2}$ ergibt sich zu 1.

Das Ergebnis der berechneten Werte im Vergleich zu den Meßwerten zeigt Abb.14 und die folgende Tabelle.

Tabelle der Zusammensetzung der Proben mit experimentellen und berechneten Schmelzpunkten.

Proben- nummer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Se+Gew% Te	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	99,9 (Te)
Se+Atom% Te	0	5,4	13,4	21,0	29,2	38,2	48,1	59,1	70,4	85	100 (Te)
Schmelz- punkte:											
gemessen	220	226	230	254	277	326	345	368	403	442	452 ⁰ C
berech- net	220	232	249	267	287	308	332	358	383	417	452 ⁰ C

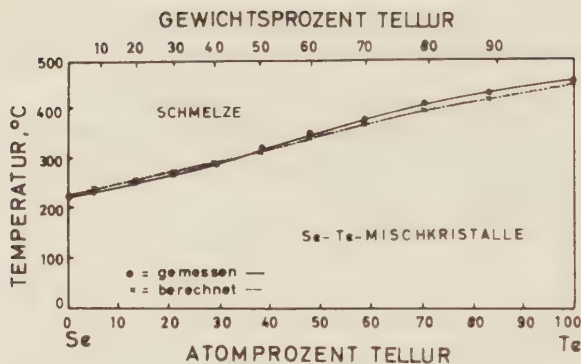


Abb.14

Die gesamte Schwankungsbreite der experimentell ermittelten Soliduskurve der lückenlosen Mischkristallreihe von Selen und Tellur, die sich aus der D-T-A-Analyse mit 1 bis 2,5°C und aus der Streuung der chemisch bestimmten Zusammensetzung von 0,8 - 1,0 % ermittelt, ergibt 3 - 5% Temperaturabweichung. Die Fehlerbreite der theoretischen Kurve durch Annahme einer idealen Mischung und Approximation der Exponentialreihe durch einen zweigliedrigen Ausdruck liegt zwischen 5 - 10%. Die Fehlerbereiche der theoretischen und experimentellen Kurve überlappen sich also und die theoretische Soliduskurve gibt somit näherungsweise die Meßwerte wieder. Weiterhin muß man berücksichtigen, daß die Proben 1 - 4 nach Kofler, die Proben 5 - 11 mit der Differential-Thermoanalyse ermittelt wurden und somit zwischen den experimentellen Methoden geringe Unterschiede bestehen können und daß ein Teil des Selens in den Proben 1 - 4 in der glasigen Modifikation vorliegen kann.

Für die in den Diagrammen vorkommenden Elemente und Verbindungen bzw. ihren Modifikationen sind die Gitterparameter nach M.Hansen (20), U.Zorll (76), J.Appel (2) und P.Junod (28) bestimmt zu:

Gitterparameter in Å			
	a	b	c
Selen, hexagonal	4,364	----	4,954
Tellur, hexagonal	4,456	----	5,927
Silber, kubisch - flächenzentriert	4,085	----	----

Die Hochtemperaturmodifikation des Silbertellurids ist kubischflächenzentriert ($a = 6,58$; $T > 149^{\circ}\text{C}$), die Hochtemperaturmodifikation des Silberselenids kristallisiert im Calciumfluorid-Gittertyp mit $a = 4,98$, $T > 130^{\circ}\text{C}$.

Die Tieftemperaturmodifikation des Silbertellurids ($T < 149^{\circ}\text{C}$) ist orthorombisch mit $a = 13,0$; $b = 12,7$; $c = 12,2$ (bezw. $a = 16,3$; $b = 26,68$ und $c = 7,55$).

Die Tieftemperaturmodifikation des Silberselenids ist kubischflächenzentriert mit $a=b=7,06$; $c = 4,98$ ($T < 130^{\circ}\text{C}$).

4) Metallschliffaufnahmen der Systeme Ag-Te, Ag-Se und Se-Te.

Neben der Differential-Thermo-Analyse erschien es zweckmäßig, mikroskopische Untersuchungen der Proben durchzuführen, denn die Schliffbilder zeigen Struktureigenheiten der Legierungen. Sie lassen Ausscheidungen, Phasen- (bzw. Korn-)Grenzen, Eutektika, Monotektika etc. erkennen.

Die Mikroaufnahmen wurden mit dem Metallmikroskop der Firma Leitz mit 100-facher Vergrößerung mit Auflichtbeleuchtung im Hellfeld gemacht. Die Schliffbilder ausgewählter Proben der Systeme Silber-Tellur, Silber-Selen und Selen-Tellur sind in den Abbildungen 15 - 30 zusammengestellt. Die Schliffbilder am System Ag-Te sind auf Perutz Silber-Eosin-Platten (6,5 x 9) aufgenommen worden. Alle anderen Bilder wurden mit der Contarex-Kamera (Zeiss Ikon) auf Adox KB 14 Kleinbildfilm photographiert. Der KB 14-Film wurde mit Adox Entwickler E 24 entwickelt.

Die Proben wurden in Plexiglas eingebettet, grob geschliffen und dann mit Tonerdeaufschwemmungen verschiedener Korngröße auf Filz und Rehleder poliert. Auf ein Anätzen der Probenoberfläche konnte verzichtet werden, da die Kontraste der einzelnen Legierungsbestandteile schon deutlich zu erkennen waren. Die geradlinigen Streifen auf manchen Bildern sind Polierschrammen und trotz sorgfältigem, wiederholtem Polieren nicht ganz zu vermeiden. Harte Proben lassen sich im allgemeinen besser polieren als weiche.

Die Gesamtvergrößerung der folgenden Bilder ist etwa 200-fach.

Schliffbilder.

Zum System Ag-Te: (aus der Diplomarbeit).

Gesamtvergrößerung 200-fach. ($\overbrace{50\mu}$)

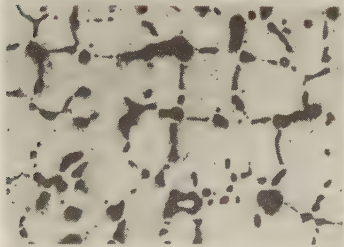


Abb.15: Ag + 2,57 Atom% Te

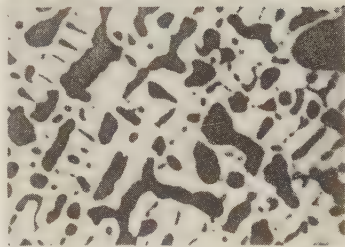


Abb.16: Ag + 13,1 Atom% Te

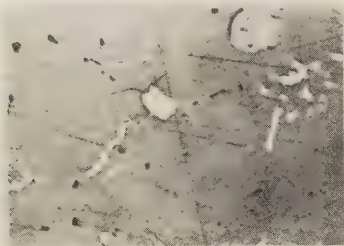


Abb.17: Ag + 31,4 Atom% Te

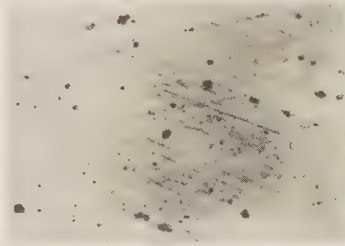


Abb.18: Ag + 39,4 Atom% Te

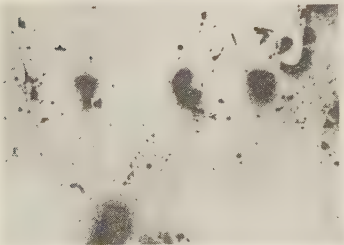


Abb.19: Ag + 66,5 Atom% Te

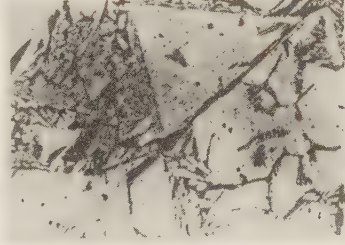


Abb.20: reines Tellur

Erläuterung zu den Schliffbildern (Abbildung 15-20).

Die Schliffbilder des Systems Silber-Tellur sind der Diplomarbeit entnommen. Das Schliffbild Abb.15 zeigt dunkle Einlagerungen von Silbertellurid in Silber (+ 2,57 Atom% Te). Eine Steigerung des Tellurgehaltes (+ 13,1 Atom% Te) führt zu einer verstärkten Einlagerung von dunklem Ag_2Te ; dieses Schliffbild gehört zu einer Probe des Ag-Te-Diagrammes, das einer Zusammensetzung S_I und S_{II} des Monotektikums entspricht. Eine Legierung (+31,4 Atom% Te) entspricht der Verbindung Ag_2Te (Silbertellurid).

Die Aufnahme Abb.18 (+ 39,4 Atom% Te) zeigt dunkle Poren und geringe Tellureinschlüsse im Silbertellurid. Das Eutektikum zwischen Silbertellurid und Tellur (Abb.19: +65,5 Atom% Te) weist eine einheitliche Struktur auf. Die dunklen Flecken in Abb.19 sind Poren im Material. Das reine Tellur bildet (Abb.20) Mikrokristallite, die je nach ihrer Lage zur Oberfläche der polierten Probe im Schliffbild ersichtlich sind.

Die Schliffbilder des Systems Silber-Selen (Abbildung 21-28).

Die Abb.21 zeigt reines Silber. Diese Aufnahme dient zum Vergleich des Untergrundes der Bilder. Legiert man zu Silber Selen, so erhält man eine netz-(raster-)förmige Einlagerung von Silberselenid in Silber (Abb.22: + 4,11 Atom% Se). Eine Erhöhung des Selengehaltes der Proben ergibt monotektische Legierungen (Abb.23: + 15,9 Atom% Se), d.h. neben einer dunklen Zone aus Silberselenid existiert eine helle Zone von Silber mit geringen Ag_2Se -Einlagerungen.

Legierungen mit einer Zusammensetzung von +10 Atom% Se bis zu +30 Atom% Se mit einer Phasenbreite von ca. 20 Atom% Se zeigen den Charakter eines Monotektikums (vgl. Abb.11, Schmelzdiagramm).

Die Abbildung 24 zeigt Silberselenid mit Silbereinlagerungen (+ 31 Atom% Se), desgleichen Abbildung 25 (+ 34 Atom% Se). Eine Erhöhung des Selengehaltes der Legierungen führt nicht zu einem Eutektikum wie im Silber-Tellur-Diagramm, sondern man erhält abermals ein Monotektikum zwischen der Verbindung Silberselenid Ag_2Se und Selen mit einer Phasenbreite von ca. 50 Atom% Selen.

Schliffbilder.

Zum System Ag-Se. (Vergrößerung 200-fach; 1 cm = 50)



Abb.21: reines Silber

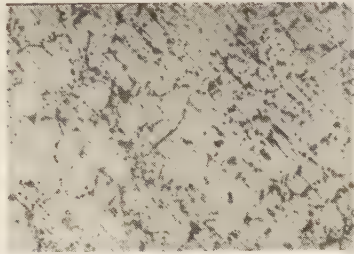


Abb.22: Ag + 4,11 Atom% Se

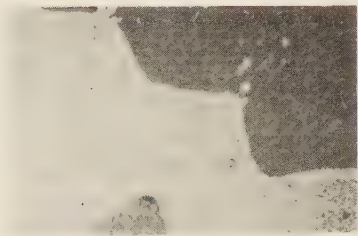


Abb.23 Ag + 15,9 Atom% Se

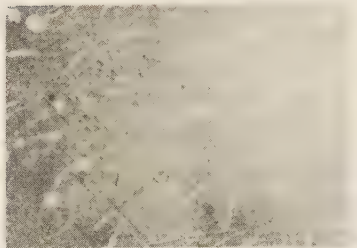


Abb.24: Ag + 31 Atom% Se

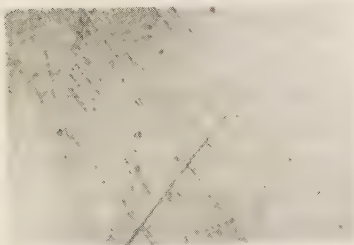


Abb.25: Ag + 34 Atom% Se

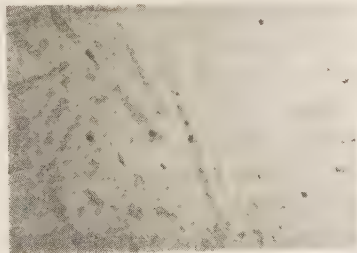


Abb.26: Ag + 56,1 Atom% Se

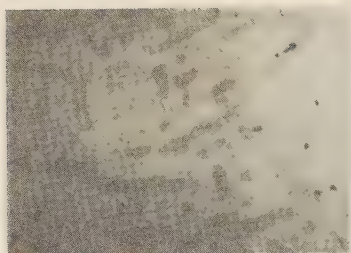


Abb.27: Ag + 65 Atom% Se

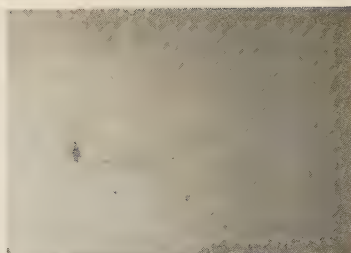


Abb.28: reines Selen

Die Abbildung 26 (+ 56,1 Atom% Se) und die Aufnahme Abbildung 27 (+ 65 Atom% Se) zeigen die Zunahme der Selenbereiche neben Silberselenid. Das Schliffbild Abbildung 28 stellt reines Selen dar.

Da das System Selen-Tellur eine lückenlose Mischkristallreihe bildet und an den Schliffbildern außer der einheitlichen Oberfläche keine Charakteristika auftreten, erschien es unnötig, ein solches Bild anzugeben.

Durch Vergleich der hier nochmals angeführten Schliffbilder des Systems Silber-Tellur und den Schliffbildern des Systems Silber-Selen ergibt sich im Einklang mit den durch die Differential-Thermo-Analyse ermittelten Schmelzdiagrammen:

Im System Ag-Te existiert eine Verbindung Ag_2Te , die das Phasendiagramm in zwei Teile trennt; das gleiche gilt für das System Ag-Se mit der Verbindung Ag_2Se . Beiden Systemen ist gemeinsam, daß zwischen der reinen Komponente Silber und der Verbindung eine Mischungslücke (Monotektikum) auftritt. Im Gegensatz zum Eutektikum zwischen Ag_2Te und Te existiert im Ag-Se-Diagramm ein zweites Monotektikum zwischen Ag_2Se und Se. Die nadelig kristalline Struktur des Tellurs (Abb.20) und die einheitliche Oberfläche des reinen Selens lassen sich deutlich unterscheiden. Eine ähnliche Oberflächenstruktur des reinen Selens wie Abbildung 28 hat F.Eckhart (11) bei der Untersuchung hexagonaler Seleneinkristalle festgestellt.

III.) Die Thermospannung.

- a) Zur Ermittlung der differentiellen Thermospannung
Berechnung des Peltierkoeffizienten $\pi_{A,B}$.

Der Leiterkreis eines Thermopaars wird aus den beiden Metallen A und B gebildet. Bringt man die Lötstellen 1 und 2 auf verschiedene Temperaturen T_1 und T_2 ($T_2 > T_1$), so tritt nach Seebeck eine Thermospannung $E_{A,B}$ auf, die einen elektrischen Strom erzeugt (vgl. Abb.29). Die Umkehrung dieses Vorganges (das Fließen eines elektrischen Stromes im Leiterkreis erzeugt eine Temperaturdifferenz) ist der Peltiereffekt.

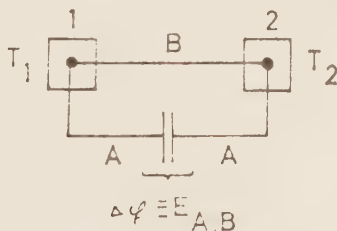


Abb.29: Thermoleiterkreis schematisch

Die differentielle Thermospannung $e_{A,B}(T)$, früher Thermokraft α genannt, läßt sich bei gegebener Temperaturdifferenz ΔT aus der gemessenen integralen Thermospannung $E_{A,B}^{T, T} = \Delta\varphi$ berechnen.

Man erhält unter Verwendung der Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen (L.Onsager (49), H.B.Callen (9)), die auf das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität zurückführbar sind, über die phänomenologischen Gleichungen (Formel 4) die Zusammenhänge sowohl zwischen integraler, als auch differentieller Thermospannung und dem Peltierkoeffizienten $\pi_{A,B}$. Diese exakte Rechnung führt ohne Vernachlässigung der irreversiblen Wärmeleitung und der Joule'schen Wärme zu der Thomson'schen Gleichung (Formel 7).

Da die Gibbs'sche Gleichung für den Leiterkreis (Abb.29)

$$(1) T \cdot dS = dU - \Delta\varphi \cdot de$$

lautet, erhält man für die zeitliche Entropieänderung des Gesamtsystems

$$(2) \frac{dS}{dt} = \sum_i \frac{dS_i}{dt} = \frac{d}{dt} \left(- \frac{dU}{T} + \frac{dU}{T + \Delta T} - \frac{\Delta\varphi \cdot de}{T} \right),$$

dabei ist

$T_1 = T$ und $T_2 = T + \Delta T$ gesetzt worden (vgl. Abbildung 29).

Aus Gleichung (3)

$$(3) \frac{dS}{dt} = - \frac{dU}{dt} \left(\frac{\Delta T}{T^2} \right) - \frac{de}{dt} \left(\frac{\Delta\varphi}{T} \right) \text{ folgen mit}$$

$$\frac{dU}{dt} = J_2 ; \quad \frac{de}{dt} = J_1 \text{ und } - \left(\frac{\Delta T}{T^2} \right) = X_2 ;$$

$$\frac{\Delta\varphi}{T} = X_1$$

die phänomenologischen Gleichungen $J_i = \sum_{j=1}^2 L_{ij} \cdot X_j$,

wobei nach Onsager $L_{12} = L_{21}$ ist, d.h.

$$(4) J_1 = - L_{11} \cdot \frac{\Delta\varphi}{T} - L_{12} \cdot \frac{\Delta T}{T^2} \text{ als elektrischer}$$

Strom und

$$J_2 = - L_{21} \cdot \frac{\Delta\varphi}{T} - L_{22} \cdot \frac{\Delta T}{T^2} \text{ als Energiestrom.}$$

Aus Gleichung (4) erhält man speziell für $T=\text{const}$, $J_1=0$

$$(5) \frac{\Delta\varphi}{T} = - \frac{L_{12}}{L_{11}} \cdot T = e_{A,B} (T) \text{ die differentielle}$$

Thermospannung (Seebeckeffekt) und für $\Delta\varphi=\text{const}$, $T=\text{const}=0$ folgt

$$(6) \frac{J_1}{J_2} = \frac{L_{21}}{L_{11}} = \Pi_{A,B} \text{ für den Peltierkoeffizien-}$$

ten (Peltiereffekt). Gleichung (5) und Gleichung (6) ergeben die erste Thomson'sche Beziehung zwischen Peltierkoeffizient und differentieller Thermospannung.

$$(7) \quad |e_{A,B}(T)| = \left| -\frac{\Delta\varphi}{\Delta T} \right| = \left| -\frac{\overline{\Pi}}{T} \right| = |\alpha(T)|.$$

Nach dem III. Hauptsatz von Nernst ergibt sich noch

$\lim e_{A,B}(T) \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$.

Aus Gleichung (7) erhält man in etwas anderer Schreibweise, sofern man $T_1 = T_u$ und $T_2 = T_o$ setzt (vgl. Abb.30):

$$(8) \quad E_{A,B}^{T_u T_o} = \int_{T_u}^{T_o} e_{A,B}(T) \cdot dT = \int_{T_u}^{T_o} \alpha(T) \cdot dT = \int_{T_u}^{T_o} \frac{\overline{\Pi}_{A,B}}{T} \cdot dT, \text{ dh.}$$

die integrale Thermospannung ist gleich dem Integral über den reduzierten Peltierkoeffizienten $\frac{\overline{\Pi}_{A,B}}{T}$ zwischen den Temperaturen der Lötstellen.

Für das Temperaturintervall $291,3 \leq T \leq 301,3$ mit $\Delta T = 10^\circ K$ läßt sich der Peltierkoeffizient $\overline{\Pi}_{A,B}(T)$ ermitteln zu

$$(9) \quad \overline{\Pi}_{A,B}(T) \approx \overline{\Pi}_{A,B}(T_m) = \alpha(T_m) \cdot T_m \quad [\text{Volt}]$$

$$\text{mit } T_m = \frac{T_u + T_o}{2} = 296,3^\circ K \triangleq 23^\circ C.$$

Diese so mit einem Temperaturmittelwert T_m berechneten Peltierkoeffizienten sind in den Meßergebnissen (Seite 36 ff.) aufgeführt.

Temperaturgefälle und elektrische Feldstärke sind bei den thermoelektrischen Effekten die Ursache von Energie- und Ladungstransport. Als Ladungsträger kommen Elektronen (n-Leitung), Löcher (p-Leitung) und in allen Fällen bei Halbleitern Ionen in Frage.

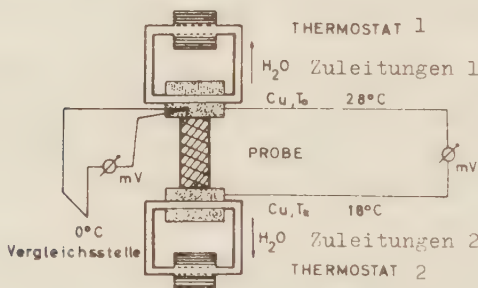
Nach Definition ist das Vorzeichen der differentiellen Thermospannung positiv, wenn der Pluspol an der kalten Lötstelle des Überhanges Probe-Kupfer liegt; α ist negativ im umgekehrten Fall.

1) Aufbau der Meßapparatur.

Den schematischen Aufbau der Thermospannungs-Meßapparatur zur Ermittlung der differentiellen Thermospannung zeigt Abbildung 30. Eine Einspannvorrichtung preßt zwei thermostatisierte Halter aus Kupfer an die Meßprobe. Der Thermoelementkreis besteht aus Kupfer und der Probe. Die Probenkörper sind zylindrisch und haben Längen zwischen 1,0 - 1,5 cm.

Mit zwei Lauda-Thermostaten (Lauda, Ultra-Thermostat, Type NB) werden die Temperaturen der oberen und unteren Kontaktstelle $T_o = 28^{\circ}\text{C}$ und $T_u = 18^{\circ}\text{C}$ einreguliert, so daß der Wärmeverlust auf den Zuleitungen berücksichtigt wird und die Temperaturdifferenz stets $\Delta T = 10^{\circ}\text{C}$ beträgt.

Die Temperaturen werden mit einem Manganin-Konstantan-Thermoelement gemessen, bezogen auf eine Vergleichsstelle von $0,0^{\circ}\text{C}$ Celsius.



SCHALTBILD ZUR THERMOSPANNUNGSMESSUNG

Abb.30

Die Aufnahme Abbildung 31 zeigt die gesamte Versuchsanordnung. Ein Keithley-Elektrometer-Verstärker (603 Electrometer Amplifier) dient als Millivolt-Meßinstrument zur Bestimmung der Thermospannung von Proben mit hohem Widerstand, also reinem Selen und selenreichen Proben.

Das Keithley-Elektrometer hat bei einem Innenwiderstand von $R_i \sim 10^{11} \Omega$ einen Meßbereichsumfang von 2,5mV bis 1 Volt. Die Thermospannungsmeßinstrumente wurden so ausgewählt, daß ihr Innenwiderstand in den in Frage kommenden Bereichen dem Widerstand der Proben angepaßt war. Benutzt wurden Millivoltmeter von Hartmann & Braun und ein Mehrbereichsmeßinstrument von Marek.

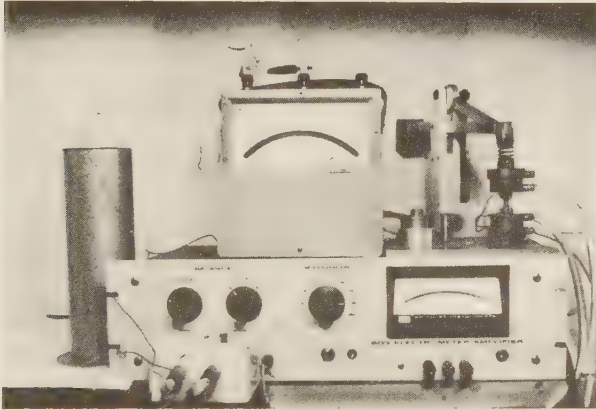


Abb.31: Gesamtaufnahme der Thermospannungsmeßanordnung.

Das in der Bildmitte stehende Millivoltmeter von Hartmann & Braun dient zur Kontrolle der Temperaturdifferenzkonstanz $\Delta T = 10^{\circ}\text{C}$ zwischen den thermostatisierten Einspannklemmen in der rechten Bildhälfte von Abbildung 31.

2) Messergebnisse der Systeme Ag-Te, Ag-Ge und Ge-Te.
Messergebnisse der differentiellen Thermospannung α
am System Ag-Te.

Der Peltierkoeffizient $\Pi_{A,P}$ ist nach Formel (9) berechnet.

Proben- nummer.	Ag+Ge% Te	Ag+Atcm% Te	diff. Thermo- spannung α [μ V/grad]	Peltierkoeffizient $\Pi_{A,B} \cdot 10^{-4}$ [Volt]	
1	Ag rein	0	-0,1	0,296	} n-Leitung
2	+3% Te	2,57	-1,8	5,33	
3	6	5,16	-2,0	5,92	
4	9	7,77	-2,1	6,21	
5	12	10,40	-2,7	7,99	
6	15	13,10	-3,2	9,46	
7	35	31,41	-46	136,0	
8	37	33,39	-65	192,2	
9 ^I	37,5	33,9	-112	332	
II	Ag ₂ Te		-120	354	
10	42	39,35	+370	1093	} (*)
11	48	44,3	+420	1242	
12	58	54,1	+462	1367	
13	70	66,5	+500	1480	
14	87,5	85,5	+478	1413	
15	Te rein	100% Te	+450(465)	1330(1376)	

(*) mechanisch schlecht bearbeitbar (spröde).

Der Index I bzw. II kennzeichnet verschiedene Proben gleicher Zusammensetzung.

Messergebnisse der differentiellen Thermospannung α
am System Ag-Se.

Der Peltierkoeffizient $\Pi_{A,B}$ ist nach Formel (9) berechnet.
diff. Thermo-

Proben- Ag+Gew% Se Ag+Atom% Se spannung Peltierkoeffizient
nummer. α [V/grad] $\Pi_{A,B} \cdot 10^{-4}$ [Volt]

1	Ag rein	0	-0,1	0,296	n-Leitung
2	+3%Se	4,11	-2,0	5,92	
3	6	8,15	-3,0	8,88	
4	9	12,1	-4,0	11,85	
5	12	15,9	-7,0	20,65	
6	20	25,7	-20	59,2	
7	25	31,8	-40	108,4	
8	27	34,0	-100(65)	296 (192,5)	
9 _I	Ag ₂ Se 27,5	34,5	-150	444	
II			-160	473	
10	32	39,5	-105	312	p-Leitung
11	38	45,8	-78	231	
12	48	56,1	-75	222	
13	58	65,7	-63	187	
14	70	76,4	-58	172	
15	93	95,0	+950	2810	
16	Se rein	100% Se	+1260	3730	

(*) gemessen mit Keithley-Electrometer-Amplifier.

Der Index I bzw. II kennzeichnet verschieden Proben gleicher Zusammensetzung.

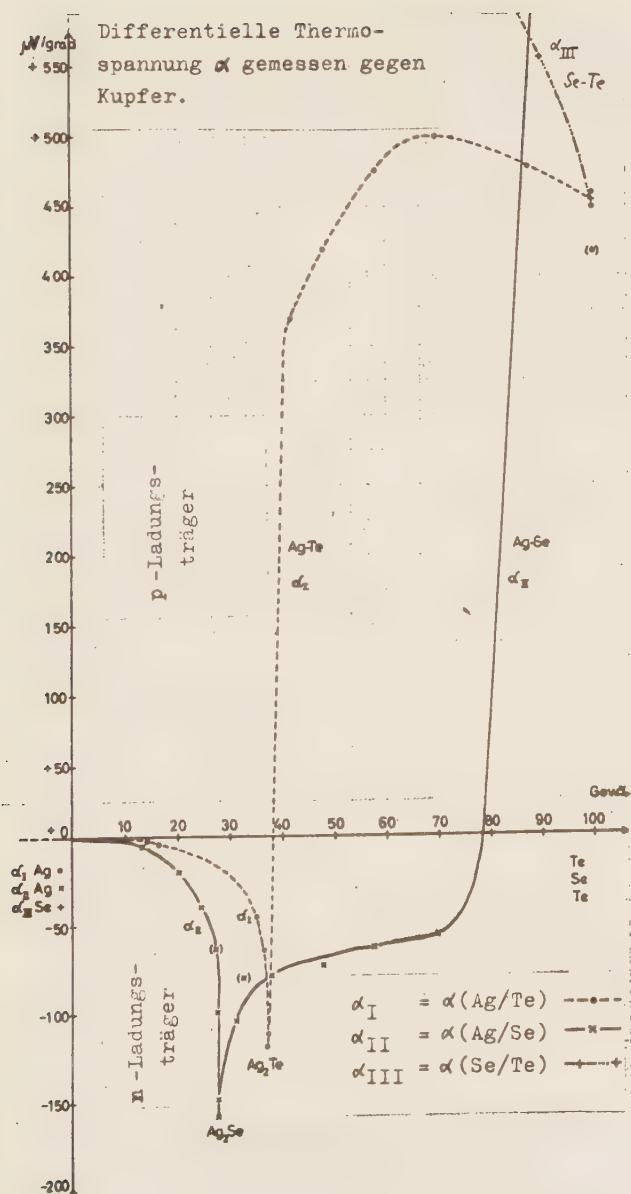


Abb. 32

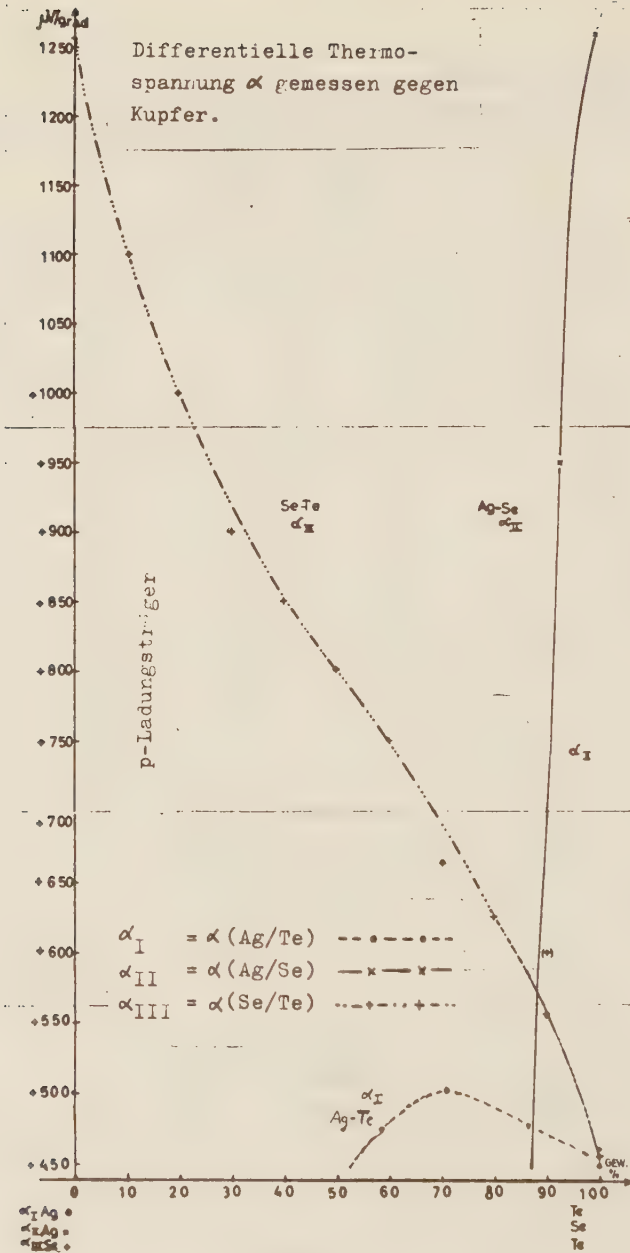


Abb. 32a

3) Erläuterung zu den Meßdiagrammen.

Die Diagramme Abb.32 und 32a (S.39,40) geben den Verlauf der differentiellen Thermospannung α an als Funktion der Zusammensetzung in Gewichtsprozenten für die Systeme Silber-Tellur, Silber-Selen und Selen-Tellur.

Metallisches Silber hat pro Gitterbaustein ein frei bewegliches Elektron und ist n-leitend. Hexagonales Selen und Tellur sind p-leitend.

Im Diagramm der differentiellen Thermospannung des Systems Silber-Tellur liegt die Verbindung Silbertellurid Ag_2Te an einer singulären Stelle der Thermospannungskurve bei -112 bis -120 [$\mu\text{V}/\text{grad}$]. Silbertellurid ist ein n-Leiter. O.Böttger (6) ermittelte für das Ag_2Te einen α -Wert von -125 [$\mu\text{V}/\text{grad}$].

Im System Silber-Selen liegt die Verbindung Silberselenid (-150 bis -160 [$\mu\text{V}/\text{grad}$]) wiederum an einer Spitze der Thermospannungskurve. P.Junod (28) hat -150 [$\mu\text{V}/\text{grad}$] als differentielle Thermospannung des Ag_2Se gegen Aluminium gemessen.

Die Verbindungen Ag_2Te und Ag_2Se sind stärker n-leitend als Silber (-0,1 [$\mu\text{V}/\text{grad}$]).

In den Phasenbereichen zwischen Silber und Silbertellurid bzw. Silberselenid (vgl. Abb.10, 11; S.17, 19) nimmt die n-Leitung der Proben stetig zu bis zu den Extremwerten der Verbindungen. Das thermoelektrische Verhalten der Proben aus diesem Zusammensetzungsbereich ist eine Folge der Einlagerung von überschüssigem Silber in die Kristalle des Ag_2Te bzw. des Ag_2Se . Singuläre Punkte der Thermospannungskurven, wie sie in den untersuchten Systemen Silber-Tellur und Silber-Selen auftreten und auch bei anderen Diagrammen z.B. beim Wismut-Tellur gefunden wurden, sind kennzeichnend für Verbindungen.

Legiert man Tellur zum Silbertellurid, so ändert sich die differentielle Thermospannung sprunghaft von der n-Leitung der Verbindung zur p-Leitung der Legierungen, deren Tellur-

gehalt größer ist als 37,5 Gewichtsprozent Tellur. Die Einlagerung von p-leitendem Tellur in das Silbertelluridgitter erzeugt Elektronenmangelleitung. Die eutektische Legierung von Silbertellurid auf Tellur (70 Gew% Te) weist einen Maximalwert im Kurvenverlauf auf. Für reines Tellur wurde $+450 \text{ } [\mu\text{V/grad}]$ (vgl. E.Justi (29) $+490 \text{ } [\mu\text{V/grad}]$) gemessen.

Die Thermospannungskurve des Systems Silber-Selen bei einer Zusammensetzung mit einem Selengehalt, der größer ist als 27,5 Gew% Selen, ändert nicht sprunghaft ihr Vorzeichen wie beim Silber-Tellur-System. sondern es erfolgt nur eine geringe Abnahme der n-Leitung bis zu ca. 70 Gew% Se (Abb.32, S.39), denn die Proben in diesem Gebiet sind monotektische Legierungen (vgl. Abb.11, S.19). Erst von ca. 78 Gew% Selen an werden alle Proben sprunghaft p-Leiter wie Selen.

Als Folge der Verminderung des Energiebandabstandes von Isolator Selen zum Halbmetall Tellur (Abb.32a, S.40) zeigt die Thermospannungskurve eine monotone Abnahme der p-Leitung beim System Selen-Tellur vom $+1260 \text{ } [\mu\text{V/grad}]$ zu $+450 \text{ } [\mu\text{V/grad}]$. Bei dieser lückenlosen Mischkristallreihe ist die differentielle Thermospannung wie bei Halbleitern proportional dem Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeit (A.J.Joffe (27)). Der Logarithmus der Leitfähigkeit ist eine Funktion des mit der Konzentration der Komponente Tellur veränderlichen Energiebandabstandes E_B (I.Rosenman (57)). Die Abhängigkeit der differentiellen Thermospannung von der Zusammensetzung ist nicht linear, denn man kann Proben von Selen bis 50 Atom% Tellur als Selenkristalle mit Tellureinlagerungen und Tellur bis zu 50 Atom% Selen als Tellurkristalle mit Seleneinlagerungen auffassen. Näherungsweise ist die gesamte Kurve der differentiellen Thermospannung als Funktion der Zusammensetzung durch zwei lineare Funktionen darstellbar (vgl. Abb.32a, S.40).

III.) b) Die elektrische Leitfähigkeit σ :

1) Erläuterung zur Leitfähigkeit.

Die elektrische Leitfähigkeit wird durch die Ladungsträgerkonzentration und die Beweglichkeit der Ladungsträger bestimmt. Am Leitungsmechanismus können Elektronen, Löcher und Ionen beteiligt sein. Die Anzahl der Valenzelektronen ergibt sich aus der Kristallstruktur und der chemischen Bindung.

Bei einwertigen Metallen (Cu, Ag und Au) mit einem freien Elektron pro Gitterbaustein (N.F.Mott (47)) ist es möglich, die Leitfähigkeit näherungsweise zu berechnen. Die Energien der Elektronen, die am Stromtransport beteiligt sind, liegen in der Nähe der Fermigrenze. Ihre Geschwindigkeiten sind als gleich und temperaturunabhängig anzusehen.

Bei Halbleitern ist die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen im Hinblick auf den Streumechanismus und die Reflexion der Ladungsträgerwellen zu berücksichtigen.

Als Modell für das Leitungsphänomen bei Halbleitern dient das Energiebandmodell. Einlagerungen von Fremdatomen in Donator- oder Akzeptorniveaus verändern die Gesamtleitfähigkeit. Der Übergang von Ladungsträgern von Valenzband und diesen Einlagerungstermen zum Leitfähigkeitsband erfolgt statistisch.

Bei Legierungen ändert sich der spezifische Widerstand nach der Matthiessen'schen Regel (38, 47), die besagt, daß die Einlagerungen von Fremdatomen (Nichtmetallen) in Metalle, den spezifischen Widerstand erhöhen. Dies ist verständlich, da die Fremdatome in dem Probenkörper das periodische Potentialfeld verändern und die Ladungsträger zusätzlich gestreut werden. Bei monotektischen Legierungen, die in den Phasendiagrammen Silber-Tellur und Silber-Selen auftreten, ist die Gesamtleitfähigkeit dieser als inhomogen anzusehenden Proben eine Funktion der Zusammensetzung, die nur experimentell untersucht werden kann.

Die Leitfähigkeit σ läßt sich durch die Elektronenkonzentration n , die Löcherkonzentration p und die entsprechenden Beweglichkeiten μ_n und μ_p folgendermaßen angeben:

$$(1) \quad \sigma = e \cdot (\mu_n \cdot n + \mu_p \cdot p)$$

Aus dem Massenwirkungsgesetz ergibt sich im Gleichgewichtsfall für die Eigenleitung ($i = \text{intrinsic}$)

$$(2) \quad \sigma = e \cdot n_i (\mu_n + \mu_p), \text{ da } p \cdot n = n_i^2 \text{ ist.}$$

Für einen linearen Leiter in x-Richtung ist die Stromdichte j

$$(3) \quad j = I/q \quad \text{und auch gleichzeitig}$$

$$(4) \quad j = \sigma \cdot \mathcal{E}.$$

Dabei sind: I = Gesamtstrom, q = Querschnitt der Probe

$\mathcal{E}$ = elektrische Feldstärke.

Aus Gleichung (3) und (4) erhält man anderseits

$$(5) \quad \int_0^l \mathcal{E}_x \cdot dx = U^{\sim} = \int_0^l \rho \cdot j \cdot dx = \rho \cdot I \cdot l / q \text{ und Gleichung}$$

$$(6) \quad \frac{1 \cdot l}{\sigma \cdot q} = \rho \cdot \frac{l}{q} = R = \frac{U^{\sim}}{j^{\sim}}, \text{ woraus sich die}$$

Gesamtleitfähigkeit angeben läßt.

Es bedeuten: l = Probenlänge,

$U^{\sim}$ = Wechsel-(Gleich-)Spannung

$I^{\sim}$ = Wechsel-(Gleich-)Strom

$\rho = \frac{1}{\sigma}$ spezifischer Widerstand der Probe.

Für Proben mit gleicher Länge und gleichem Querschnitt ist das Verhältnis l/q ein konstanter Geometriefaktor bei den Messungen.

Für das Selen-Tellur-Diagramm ist es möglich, die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Zusammensetzung darzustellen. Man benutzt nach I. Rosenman (57) den Ansatz

$$(7) \quad \sigma = A \cdot \exp\left(-\frac{E_B}{24T}\right), \text{ der sich auch schreiben läßt}$$

$$(8) \quad \sigma = 2e(\mu_n + \mu_p) \cdot \left(\frac{2\pi^{1/2} T}{h^2}\right) \cdot (m_n^* \cdot m_p^*) \cdot \exp\left(-\frac{E_B}{24T}\right),$$

mit den Bezeichnungen

μ_n, μ_p für die Beweglichkeiten der Elektronen bzw. Löcher und

m_n^*, m_p^* als effektiven Massen

E_B als Energiebreite der verbotenen Zone.

Aus der graphischen Darstellung der Funktion

$$(9) \log \sigma = f(1/T) = \log A - \left(\frac{E_B}{2k} \right) (1/T)$$

errechnete Rosenman für die energetische Breite der verbotenen Zone des Tellurs den Wert $E_{Te} = 0,32$ eV.

Betrachtet man A als Funktion der Konzentration und verwendet für $E_B(c)$ einen linearen Ansatz $E_B(c) = E_B(o) + \theta \cdot c$, so erhält man aus Gleichung (9)

$$(10) \log \sigma = \log A(c) + \frac{E_B(o)}{2kT} + \frac{\theta \cdot c}{2kT}.$$

dabei sei $T = \text{const.}$

Der Parameter θ ist bestimmt zu

$$(11) \quad \theta = 2kt \frac{\Delta \log \sigma}{\Delta c} \quad [\text{eV}/\%]$$

Die Berechtigung dieses Ansatzes liegt darin, daß nach E.Grisson (17) bzw. L.Vegard (70, 71) beim System Selen-Tellur eine Mischkristallreihe mit fast linearer Gitteraufweitung vorliegt und hexagonales Selen und Tellur p-leitend sind.

2) Meßanordnung: Thomson-Wheatstone-Brücke,
Keithley-Megohm-Brücke.

Die elektrische Gesamtleitfähigkeit $\sigma = \frac{\rho}{\ell} \cdot \frac{1}{R}$ wurde an sämtlichen Proben der Diagramme Silber-Tellur, Silber-Selen und Selen-Tellur gemessen. Als Meßanordnung wurde eine Thomson-Wheatstone-Brücke (Siemens) mit Gleich- und Wechselstrom benutzt. Mit den Normalwiderständen $10^{-4} \Omega$ ($10^{-2} \Omega$) ergibt sich bei der Thomsonschialtung ein Meßbereichsumfang von 10^{-7} bis $10^{-1} \Omega$ (10^{-5} bis 10Ω).

Für die Messung der hohen Widerstände von Selen und selenreichen Proben wurde ein Elektrometerverstärker (Keithley-Megohm-Brücke 515) herangezogen mit den Meßbereichen von 10^5 bis 10^{15} Ohm mit einer Genauigkeit $\leq 1\%$. Die Keithley-Brücke ist eine Wheatstone-Brücke mit einem Elektrometer als Nullinstrument und regelbarer Brückenspannung.

Als Probenhalter dient eine Einspannvorrichtung mit zwei versilberten Druckkontakten und variabler Längeneinstellung; der gesamte Halter ist auf Pertinax bzw. Teflon als Isoliermaterial montiert.

Die Abbildung 33 zeigt die Keithley-Megohm-Brücke mit einem Probenhalter aus Teflon bei aufgeklappter Vorderplatte.

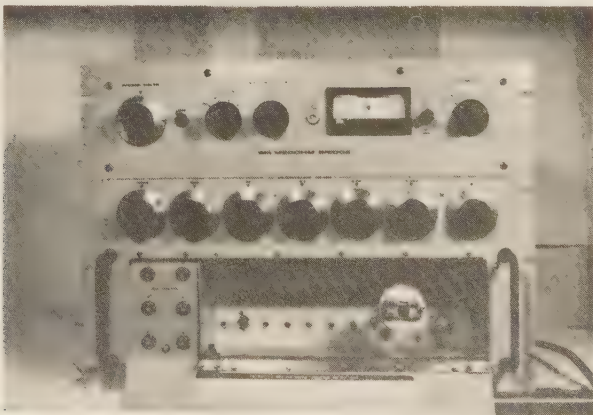


Abb.33 Keithley-Brücke

Die Fehlerschwankungsbreite der Meßergebnisse liegt bei etwa 2 - 4%, da der Einzelfehler der mechanischen Längenmessung bei Benutzung einer Mikrometerschraube bzw. eines Nonius ca. 1 - 1,5% beträgt und bei den elektrischen Messungen eine Genauigkeit von 1% auftritt.

Größere Abweichungen der Leitfähigkeitswerte bei spröden und leicht brüchigen Proben, bei denen Kontaktierungsschwierigkeiten auftreten, sind in den Tabellen (S.48 etc.) in Klammern vermerkt.

Die zylindrischen Proben haben einen Durchmesser von 0,70 bis 1,00 cm und eine Länge von 0,80 - 1,50 cm. Die Proben werden auf einer Schleifscheibe mit Schleif- und Polierpapier verschiedener Körnung bis auf einhundertstel Millimeter parallel geschliffen und poliert. Die Proben werden von oben durch eine Schleifhalterung mit Mikrometerführung auf die waagrechtrotierende Schleifscheibe angedrückt und ihre jeweilige Länge mit einer Mikrometerschraube gemessen.

Beim Selen, bei selenreichen Proben und bei Tellur wird der Dunkelwiderstand gemessen (vgl. Tabellen S.48 ff.).

3) Messergebnisse der Systeme Ag-Te, Ag-Se und Se-Te.

Ag-Te

Proben- nummer	Ag+Gew% Te	Ag+Atom% Te	spez.Widerstand ρ [Ω cm]	Leitfähigkeit σ [Ω^{-1} cm $^{-1}$]
1	Ag+0% Te	0	$1,50 \cdot 10^{-6}$	$6,65 \cdot 10^5$
2	3	2,57	$2,14 \cdot 10^{-4}$	$4,67 \cdot 10^3$
3	6	5,16	$2,55 \cdot 10^{-4}$	$3,92 \cdot 10^3$
4	9	7,77	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$3,70 \cdot 10^3$
5	12	10,40	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$2,48 \cdot 10^3$
6	15	13,10	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$2,48 \cdot 10^3$
7	35	31,41	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$6,90 \cdot 10^2$
8	37	33,39	$3,38 \cdot 10^{-3}$	$2,96 \cdot 10^2$
9 _I	37,5	33,9	$3,47 \cdot 10^{-3}$	$2,81 \cdot 10^2$
II	Ag ₂ Te		$3,50 \cdot 10^{-3}$	$2,78 \cdot 10^2$
10	42	38,35	2,2(9,6)	$4,54(1,04) \cdot 10^{-1}$
11	48	44,3	3,8(7,1)	$2,63(1,41) \cdot 10^{-1}$
12	58	54,1	2,7(3,1)	$3,71(3,22) \cdot 10^{-1}$
13	70	66,5	1,6	$6,24 \cdot 10^{-1}$
14	87,5	85,5	1,29	$8,34 \cdot 10^{-1}$
15 _I	99,9	100	1,1(0,62)	$9,08(1,61) \cdot 10^{-1}$
II			(0,48)	(2,08)

Der Index I bzw. II kennzeichnet verschiedenen Proben gleicher Zusammensetzung.

Ag-Se

Proben- nummer	Ag+Gew% Se	Ag+Atom% Se	spez. Widerstand ρ [Ω cm]	Leitfähigkeit σ [Ω^{-1} cm $^{-1}$]
1	Ag+0% Se	0	$1,50 \cdot 10^{-6}$	$6,65 \cdot 10^5$
2	3	4,11	$1,90 \cdot 10^{-4}$	$5,25 \cdot 10^3$
3	6	8,15	$7,68 \cdot 10^{-4}$	$1,30 \cdot 10^3$
4	9	12,1	$8,63 \cdot 10^{-4}$	$1,16 \cdot 10^3$
5	12	15,9	$7,73 \cdot 10^{-4}$	$1,29 \cdot 10^3$
6	20	25,7	$9,15 \cdot 10^{-4}$	$1,09 \cdot 10^3$
7	25	31,8	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$9,26 \cdot 10^2$
8	27	34,0	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$2,86 \cdot 10^2$
9 _I 11 _{II}	Ag ₂ Se 27,5	34,5	$4,75 \cdot 10^{-3}$ $1,63(2,32) \cdot 10^{-2}$	$2,21 \cdot 10^2$ $6,14(4,31) \cdot 10^2$
10	32	39,5	$7,80 \cdot 10^{-2}$	$1,28 \cdot 10^1$
11	38	45,8	$3,28 \cdot 10^{-2}$	$3,05 \cdot 10^1$
12	48	56,1	$2,99 \cdot 10^{-2}$	$3,34 \cdot 10^1$
13	58	65,7	$3,35 \cdot 10^{-2}$	$2,98 \cdot 10^1$
14	70	76,4	$4,34 \cdot 10^{-2}$	$2,30 \cdot 10^1$
15	93	95,0	$1,06 \cdot 10^{-5}$	$9,43 \cdot 10^{-6}$
16	~ 99,9	~ 100	$(1,28 \cdot 10^9)$	$(7,80 \cdot 10^{-10}) *$

* gemessen mit Keithley-Megohm-Brücke.

Der Index I bzw. II kennzeichnet verschiedene Proben gleicher Zusammensetzung.

Se-Te

Proben- nummer	Se+Gew% Te	Se+Atom% Te	spez. Widerstand ρ [Ω cm]	Leitfähigkeit σ [Ω^{-1} cm $^{-1}$]	
1	Se+0% Te	0	$(1,3 \cdot 10^9)$	$(7,78 \cdot 10^{-10})$	}
2	10	5,37	$3,42 \cdot 10^7$	$2,92 \cdot 10^{-8}$	
3	20	13,35	$2,52 \cdot 10^6$	$3,96 \cdot 10^{-7}$	
4	30	21,0	$1,40 \cdot 10^5$	$7,23 \cdot 10^{-6}$	
5	40	29,2	$5,70 \cdot 10^3$	$1,75 \cdot 10^{-4}$	
6	50	38,2	$1,47 \cdot 10^3$	$6,80 \cdot 10^{-4}$	}
7	60	48,1	$5,08 \cdot 10^2$	$1,97 \cdot 10^{-3}$	
8	70	59,1	$1,45 \cdot 10^2$	$6,88 \cdot 10^{-3}$	
9	80	70,4	$2,00 \cdot 10^1$	$5,00 \cdot 10^{-2}$	
10	90	85,0	$7,58 \cdot 10^0$	$1,32 \cdot 10^{-1}$	
11	99,9	100	$1,08(0,48)$	$9,26 \cdot 10^{-1}(2,08)$	

* gemessen mit Keithley-Megohm-Brücke

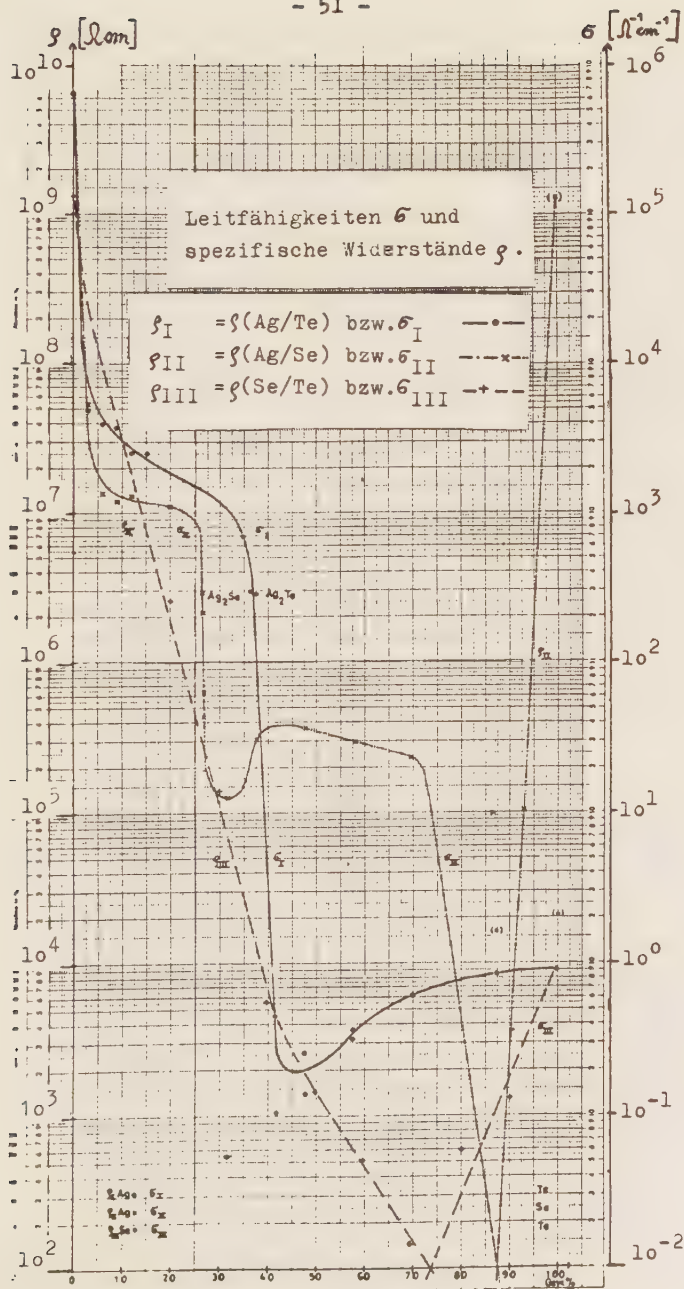


Abb. 34

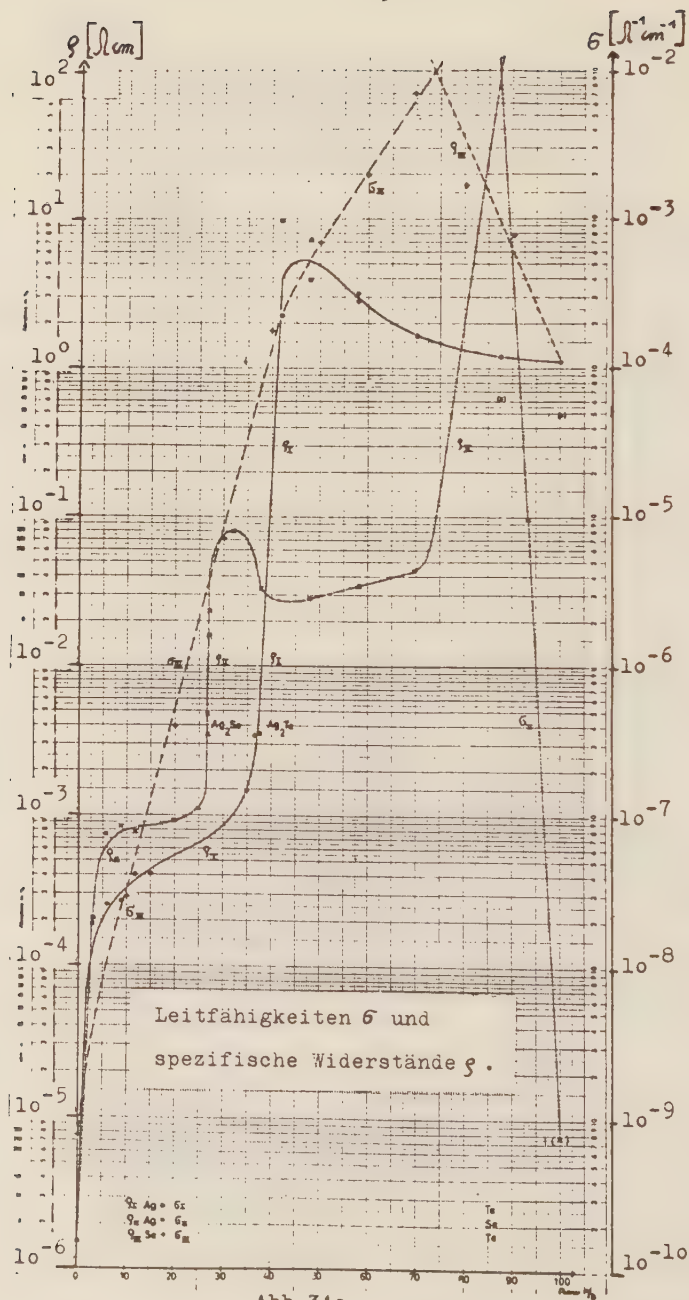


Abb. 34a

4) Vergleichende Diskussion der Ergebnisse.

Die elektrischen Leitfähigkeiten der Systeme Silber-Tellur, Silber-Selen und Selen-Tellur wurden bei einer Temperatur von 20°C (Zimmertemperatur) als Dunkelleitfähigkeitswerte ermittelt. In den Diagrammen Abb.34 und 34a sind die Leitfähigkeiten und spezifischen Widerstände dieser Systeme als Funktion der Zusammensetzung in Gewichtsprozent dargestellt. Die gesamten Meßwerte der Leitfähigkeiten liegen zwischen $10^6 - 10^{-10} [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$ bzw. für die spezifischen Widerstände zwischen 10^{10} und $10^{-6} [\Omega \cdot \text{cm}]$. Der Bereichsumfang erstreckt sich über sechzehn Zehnerpotenzen.

Aus den Diagrammen ist ersichtlich, daß die Leitfähigkeit des reinen Silbers ($\sigma_{\text{Ag}} = 6,65 \cdot 10^5 [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$) durch Zugabe von Tellur bzw. Selen (Matthiessen'sche Regel (38)) abnimmt, denn im Silbergitter ergeben diese eingelagerten Fremdatome zusätzliche Streuzentren, die zur Erhöhung des spezifischen Widerstandes führen. Die Einlagerung von p-leitendem Tellur oder Selen als Akzeptoren vermindert die Elektronenleitfähigkeit.

Im System Silber-Tellur und Silber-Selen in den Bereichen

Ag + 10 Atom% Te bis 30 Atom% Te,

Ag + 10 Atom% Se bis 30 Atom% Se und zwischen

Ag + 45 Atom% Se und 95 Atom% Se

ist nur eine Abnahme der Leitfähigkeit um weniger als eine Zehnerpotenz festzustellen, denn diese monotektischen Legierungen sind sehr inhomogene Probenkörper.

Da Selen ein wesentlich schlechterer Leiter als das Halbmetall Tellur ist, liegen die Leitfähigkeitswerte von Silber-Selen-Legierungen im allgemeinen unter denen des Systems Silber-Tellur.

Im Bereich der Zusammensetzungen der Verbindungen Silber-tellurid und Silberselenid haben die Leitfähigkeitskurven

(vgl. die Thermospannungskurven, S.39) Sprungstellen, bedingt durch die Kristallstruktur dieser kovalent-metallischen Verbindungen, die sich von der Struktur der reinen Ausgangsstoffe Silber, Tellur und Selen (vgl. S.25) unterscheidet.

Silbertellurid Ag_2Te mit einer Zusammensetzung von 37,5 Gew% Te ($\sigma_{\text{Ag}_2\text{Te}} = 2,78 - 2,81 \cdot 10^2 [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$) ist nach O.Böttger (6) und J.Appel (1) genauso wie Silbersele-
nid Ag_2Se (P.Junod (28)) eine halbleitende Verbindung. Die n-Leitung dieser Verbindungen kommt durch Silberatome auf Zwischengitterplätzen zustande. Änderungen von 0,1 bis 0,2 Gew% der chemischen Zusammensetzung der stöchiometrischen Verbindungen ergeben Unterschiede der Leitfähigkeitswerte um den Faktor 2 - 6.

Im Bereich von 40 Gew% Tellur bis 60 Gew% Tellur ergeben sich Leitfähigkeitswerte von $4,54 (1,04) \cdot 10^{-1} [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$ bis $2,63 (1,41) \cdot 10^{-1} [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$. Proben dieser Zusammensetzung sind spröde und schlecht kontaktierbar. Der Leitfähigkeitswert für die eutektische Ag-Te-Legierung mit $\sim 6,24 \cdot 10^{-1} [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$ ist nicht wie bei der differentiellen Thermospannungskurve (Abb.32, S.39) ein Maximalwert.

Da Selen ($\sigma_{\text{Se}} = 7,78 \cdot 10^{-11} [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$) und Tellur ($\sigma_{\text{Te}} = 9,26 \cdot 10^{-1}$ bzw. $2,08 [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$) lückenlos mischbar sind und der Energiebandabstand von Selen $E_{\text{Se}} = 0,56 \text{ eV}$ (M.Polke (55)) sich als Funktion der Zusammensetzung zu dem Wert für Tellur $E_{\text{Te}} = 0,32 \text{ eV}$ (I.Rosenman (57)) ändert, zeigt das Leitfähigkeitsdiagramm dieses Systems eine fast lineare Abhängigkeit des Logarithmus der Leitfähigkeit von der Zusammensetzung nach Formel (11) (S.45). Die Übergangswahrscheinlichkeiten der Ladungsträger ändern sich exponentiell mit dem konzentrationsabhängigem Energiebandabstand. Der Parameter Θ errechnet sich als Steigung des Logarithmus der Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Konzentration nach dem gemessenen Leitfähigkeitsdiagramm zu

$\Theta = 5,8 (\pm 0,2) \cdot 10^{-3} [\text{eV}/\%]$ und durch Extrapolation erhält man für E_{Se} des reinen Selens $0,58 \pm 0,02 \text{ eV}$ als Energiebandabstand.

III.) Die Wärmeleitfähigkeit λ :

1) Zur Wärmeleitfähigkeit am linearen Leiter.

Die Gesamtwärmeleitfähigkeit λ_{gesamt} setzt sich aus zwei Teilen zusammen: der Elektronenwärmeleitfähigkeit λ_{el} und der Gitterwärmeleitfähigkeit λ_{gi} .

Die Gesamtleitfähigkeit ist thermodynamisch in folgender Weise (R.S.de Groot (18)) für einen Probenkörper mit linearer Ausdehnung in x-Richtung (vgl. Abb.35, S.57) berechenbar:

Mit (1) $b = 1/T_u$ und (2) $\vec{a} = \vec{j}_u$ erhält man für $\text{div} (a \cdot \vec{b})$ die Gleichung

$$(3) \text{div} \left(\frac{\vec{j}_u}{T} \right) = \frac{1}{T} \cdot \text{div} \vec{j}_u + \vec{j}_u \cdot \text{grad } 1/T,$$

dabei ist

$$\vec{j}_u \cdot \text{grad } 1/T = - \frac{\vec{j}_u}{T^2} \cdot \text{grad } T.$$

Die Bezeichnungen bedeuten:

$u = U/M_{\text{gesamt}}$ = spez. innere Energie pro Maßeinheit

$s = S/M_{\text{gesamt}}$ = spez. Entropie pro Maßeinheit

ρ = Dichte

$\vec{j}_u$ = Wärmestrom- = Energiestromdichte

$\vec{j}_s = \vec{j}_u/T$ = Entropiestromdichte;
da es keinen Massentransport gibt, ist
Wärme- = $\vec{j}_u$ = Energiefluß.

Aus der Kontinuitätsgleichung und dem I. Hauptsatz folgt dann Gleichung

$$(4) \rho \cdot \frac{du}{dt} = -\text{div} \vec{j}_u$$

Aus einer Entropiebilanzgleichung und dem II. Hauptsatz ergibt sich

$$(5) T \cdot \frac{ds}{dt} = \frac{du}{dt}$$

Die Differentialgleichungen (4) und (5) führen zu Gleichung

$$(6) \quad \rho \cdot \frac{ds}{dt} = - \frac{\operatorname{div} \vec{j}_s}{T} = - \left[\frac{\vec{j}_s \cdot \operatorname{grad} T}{T^2} + \operatorname{div} \frac{\vec{j}_s}{T} \right]$$

wegen Gleichung (3) = \sigma(s) \text{ mit } j_s = j_u / T

bezw.

$$(7) \quad \rho \cdot \frac{ds}{dt} = + \sigma(s) + \operatorname{div} \vec{j}_s$$

Für die Entropieerzeugung $\sigma(s)$ ergibt sich:

$$(8) \quad \sigma(s) = - \frac{\vec{j}_s \cdot \operatorname{grad} T}{T^2} = \vec{j}_u \cdot \vec{X}_u, \text{ da nach Gleichung}$$

$$(9) \quad \vec{X}_u = - \frac{\operatorname{grad} T}{T^2} \text{ formal als 'Kraft' definiert wird.}$$

Da weiterhin Gleichung

$$(10) \quad \vec{j}_u = L \cdot \vec{X}_u = L \cdot \Delta T / T^2 \text{ gilt, erhält man statt}$$

Gleichung (8)

$$(11) \quad \sigma(s) = L \cdot X_u^2$$

Für die 'Entropiequelle', d.h. die zeitliche Änderung der Entropie ergibt sich aus dem II. Hauptsatz der Thermodynamik Formel

$$(12) \quad d_1 S / dt = \frac{d_1 Q}{dt} \cdot \frac{\Delta T}{T} = L \cdot X_u \cdot X_u = L \cdot X_u^2 \geq 0$$

als positiv-definite Form. Physikalisch bedeutet dies:

$$(13) \quad \sigma(s) = L \cdot X_u^2 \geq 0 \text{ und } L = \frac{\lambda}{T^2} \geq 0.$$

Die Wärmeleitfähigkeit λ ist also eine stets positive Zahl und nach (12) fließt die Wärme in Richtung des Temperaturgradienten von höherer zu tieferer Temperatur.

Aus Gleichung (9) und (10) erhält man:

$$(14) \quad \vec{j}_u = - \lambda \cdot \operatorname{grad} T \text{ und daraus, da}$$

$$|\vec{j}_u| = |Q/q| = |I^2 \cdot R/q| = \lambda |\operatorname{grad} T| = \lambda \cdot \Delta T / l$$

Dabei sind

q = Querschnittsfläche der zylindrischen Probenkörper (Abb.35)

l = Probenlänge

$Q = I^2 \cdot R$ = gemessene Wärme

R = Widerstand der Heizung

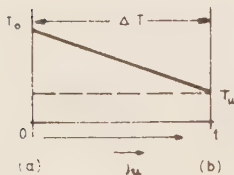
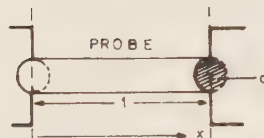
I = gemessener elektrischer Strom

ΔT = Temperaturdifferenz zwischen den Probenenden
(nach Abb.35 zwischen (a) und (b)),

d.h. $\Delta T = T_o - T_u$

Man erhält somit die Wärmeleitfähigkeit λ als Funktion der zugeführten Wärme Q , dem Temperaturgradienten ΔT und dem Querschnitt zu Längenverhältnis der Probenkörper q/l nach Formel (15)

$$(15) \quad \lambda = \frac{Q}{q/l \cdot \Delta T} = \frac{I^2 R}{q/l \cdot \Delta T}$$



SCHEMATISCHE
ÜBERSICHT

Abb.35: Wärmeleitfähigkeit am linearen Leiter

2) Schematischer Versuchsaufbau.

Die Wärmeleitfähigkeitszelle (Abb.36) besteht aus einem evakuierbaren Metallgefäß mit einer abnehmbaren Deckplatte, die den thermostatisierten Probenhalter ($T_u = 18^\circ\text{C}$) trägt. Die Zuleitungen der Heizung und der Thermoelemente sind ebenfalls isoliert durch die Deckplatte geführt. Die Wände des Gefäßes sind hohlwandig und werden, damit die Wärmeverluste durch Strahlung innerhalb der Meßzelle gering bleiben, von einem Thermostaten auf eine mittlere Temperatur $T_m = (T_o + T_u)/2 = 23^\circ\text{C}$ gebracht.

Die Temperatur T_o ist die Heiztemperatur des Ofens, dem über Manganin-Konstantan-Drähte die Wärmemenge Q so zugeführt wird, daß die Temperaturdifferenz $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ beträgt. Die Zelle wurde mit Eichsubstanzen definierter Wärmeleitfähigkeit nachgeeicht. Die Messung erfolgte bei einem Vakuum von 10^{-5} Torr, um Wärmeverluste durch Füllgas auszuschneiden.

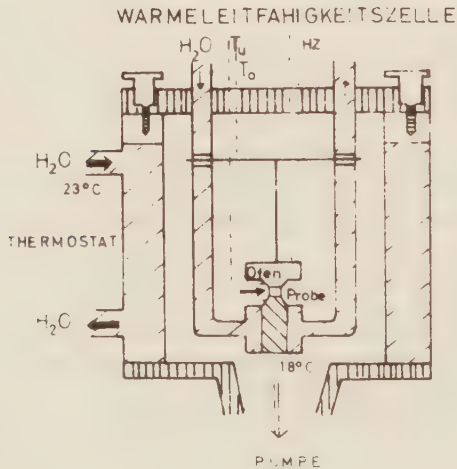


Abb.36: Wärmeleitfähigkeitszelle schematisch

Alle Proben haben gleiche zylindrische Form (Querschnitt 0,7 cm) und gleiche Länge (ca. 1,0 cm). Dies ist zweckmäßig, denn dann ist das Verhältnis l/q konstant und man muß den ermittelten Wert des Quotienten aus Wärmemenge Q und Temperaturdifferenz ΔT nur mit einem konstanten Faktor multiplizieren, um die Gesamtwärmeleitfähigkeit in $[\text{Watt/cm.grad}]$ zu erhalten.

Der Manganin-Konstantan-Draht des Ofens (Abb.36) ist auf einen Kupferkern gewickelt. Der thermostatisierte Probenhalter besteht ebenfalls aus Kupfer. Damit ein guter Kontakt zwischen Probe und Halter gewährleistet ist, sind die Auflageflächen der einzelnen Probenkörper bis auf weniger als 1/10 mm planparallel.

Die Meßergebnisse der Wärmeleitfähigkeiten der Systeme Ag-Te, Ag-Se und Se-Te sind in $[\text{Watt/cm.grad}]$ bzw. $[\text{cal/cm.sec. grad}]$ in den folgenden Tabellen (S.61 ff) und dem Diagramm Abb.37 (S.64) wiedergegeben.

3) Messergebnisse der Wärmeleitfähigkeit der Systeme Ag-Te,
Ag-Ge und Ge-Te.

Anm: Die Zahlen in (..) sind graphisch interpoliert.

Wärmeleitfähigkeit am System

Ag-Te.

Proben- nummer	Ag+Gew% Te	Ag+Atom% Te	Wärmeleitfähigkeit λ	
			[Watt/cm.grad]	[cal/cm.sec.grad]
1	Ag+0% Te	0	~4,0	~0,956
2	3	2,57	(2,9)	(0,693)
3	6	5,16	(1,80)	(0,431)
4	9	7,77	(1,20)	(0,287)
5	12	10,40	$(8,50 \cdot 10^{-1})$	$(0,204 \cdot 10^{-1})$
6	15	13,10	$6,56 \cdot 10^{-1}$	$0,157 \cdot 10^{-1}$
7	35	31,41	$2,66 \cdot 10^{-2}$	$0,638 \cdot 10^{-2}$
8	37	33,39	$(1,6 \cdot 10^{-2})$	$(0,382 \cdot 10^{-2})$
9 _I	Ag ₂ Te 37,5	33,9	$1,08 \cdot 10^{-2}$	$0,259 \cdot 10^{-2}$
II			$(1,08 \cdot 10^{-2})$	$(0,258 \cdot 10^{-2})$
10	42	38,35	$(9,1 \cdot 10^{-3})$	$(0,217 \cdot 10^{-3})$
11	48	44,3	$(7,2 \cdot 10^{-3})$	$(0,172 \cdot 10^{-3})$
12	58	54,1	$5,93 \cdot 10^{-3}$	$0,142 \cdot 10^{-3}$
13	70	66,5	$8,13 \cdot 10^{-3}$	$0,195 \cdot 10^{-3}$
14	87,5	85,5	$(1,02 \cdot 10^{-2})$	$(0,244 \cdot 10^{-2})$
15 _I	~99,9	~100	$1,022 \cdot 10^{-2}$	$0,244 \cdot 10^{-2}$
II			$2,055 \cdot 10^{-2}$	$0,491 \cdot 10^{-2}$

Der Index I bzw. II kennzeichnet verschiedene Proben gleicher Zusammensetzung.

Wärmeleitfähigkeit am System

Ag-Se.

Proben- nummer	Ag+Gew.% Se	Ag+Atom% Se	Wärmeleitfähigkeit λ	
			[att/cm.grad]	[cal/cm.sec.grad]
1	Ag+0% Se	0	4,0	0,956
2	3	4,11	$7,33 \cdot 10^{-1}$	$1,75 \cdot 10^{-1}$
3	6	8,15	$(5,5 \cdot 10^{-1})$	$(1,31 \cdot 10^{-1})$
4	9	12,1	$(4,0 \cdot 10^{-1})$	$(0,955 \cdot 10^{-1})$
5	12	15,9	$(3,2 \cdot 10^{-1})$	$(0,764 \cdot 10^{-1})$
6	20	25,7	$1,715 \cdot 10^{-1}$	$0,410 \cdot 10^{-1}$
7	25	31,8	$(2,5 \cdot 10^{-2})$	$(0,597 \cdot 10^{-2})$
8	27	34,0	$(5,0 \cdot 10^{-3})$	$(1,191 \cdot 10^{-3})$
9 _I Ag ₂ Se II	27,5	34,5	$3,66 \cdot 10^{-3}$	$0,874 \cdot 10^{-3}$
			$(3,6 \cdot 10^{-3})$	$(0,860 \cdot 10^{-3})$
10	32	39,5	$(5,0 \cdot 10^{-3})$	$(1,191 \cdot 10^{-3})$
11	38	45,8	$(7,0 \cdot 10^{-3})$	$(1,669 \cdot 10^{-3})$
12	48	56,1	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$0,274 \cdot 10^{-2}$
13	58	65,7	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$0,299 \cdot 10^{-2}$
14	70	76,4	$(8,2 \cdot 10^{-3})$	$(1,960 \cdot 10^{-3})$
15	93	95,0	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$0,813 \cdot 10^{-3}$
16	~99,9	~100	$2,18(2,475)10^{-3}$	$0,52(0,59)10^{-3}$

Der Index I bzw. II kennzeichnet verschiedene Proben gleicher Zusammensetzung.

Wärmeleitfähigkeit am System

Se-Te.

Proben- nummer	Se+Gew% Te	Se+Atom% Te	Wärmeleitfähigkeit λ	
			[Watt/cm.grad]	[cal/cm.sec.grad]
1	Se+0% Te	0	$2,475(2,18)10^{-3}$	$0,59(0,52)10^{-3}$
2	10	5,37	$(2,90.10^{-3})$	$(0,693.10^{-3})$
3	20	18,35	$(3,40.10^{-3})$	$(0,812.10^{-3})$
4	30	21,0	$3,99.10^{-3}$	$0,951.10^{-3}$
5	40	29,2	$(3,6.10^{-3})$	$(0,860.10^{-3})$
6	50	38,2	$3,41.10^{-3}$	$0,812.10^{-3}$
7	60	48,1	$(3,0.10^{-3})$	$(0,716.10^{-3})$
8	70	59,1	$2,98.10^{-3}$	$0,713.10^{-3}$
9	80	70,4	$(4,31.10^{-3})$	$(0,103.10^{-3})$
10	90	85,0	$(7,1.10^{-3})$	$(0,169.10^{-3})$
11 _I	~99,9	~100	$1,02.10^{-2}$	$0,244.10^{-2}$
11 _{II}			$2,055.10^{-2}$	$0,490.10^{-2}$

Der Index I bzw. II kennzeichnet verschiedene Proben gleicher Zusammensetzung.

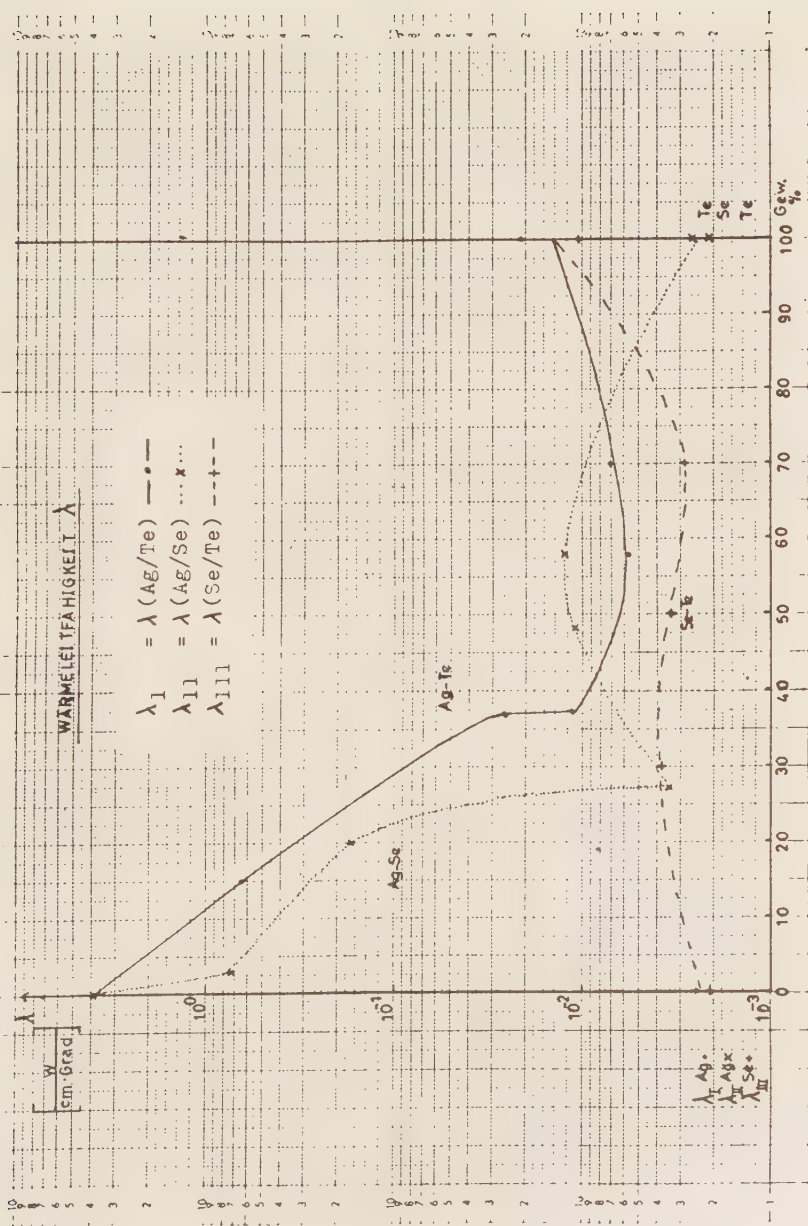


Abb. 37

4) Erläuterungen.

Der Wertebereich der Gesamtwärmeleitfähigkeit λ (Abb.37, S.63) umfaßt drei Zehnerpotenzen von $4 \cdot 10^0$ bis zu $3 \cdot 10^{-3}$ [Watt/cm.grad]. Der größte Wert für die Gesamtwärmeleitfähigkeit mit $4,0$ [Watt/cm.grad] ist beim Silber zu finden, denn ein Leiter mit hohen elektrischen Leitfähigkeitswerten σ hat auch ein großes Wärmeleitvermögen λ , da nach Wiedemann-Franz bei vorgegebener Temperatur das Verhältnis $\frac{\lambda}{\sigma \cdot T} \sim \text{konstant}$ ist.

Nimmt man an, daß die Regel von Wiedemann-Franz auch bei den Verbindungen Silbertellurid und Silberselenid Gültigkeit hat, deren elektrische Leitfähigkeitswerte um drei Zehnerpotenzen geringer sind als beim reinen Silber, so sind Wärmeleitfähigkeiten zu erwarten, die sich größenordnungsmäßig ähnlich geändert haben. Für Silbertellurid Ag_2Te und Silberselenid Ag_2Se als n-leitende Halbleiter (vgl. Abb.37, S.63) ergeben sich

$$\lambda_{\text{Ag}_2\text{Te}} \sim 1,08 \cdot 10^{-2} \text{ [Watt/cm.grad] und}$$

$$\lambda_{\text{Ag}_2\text{Se}} \sim 3,66 \cdot 10^{-3} \text{ [Watt/cm.grad]}$$

als Wärmeleitfähigkeiten. Die Verbindungen Ag_2Te und Ag_2Se (Abb.37) liegen ähnlich wie bei den Kurven der differentiellen Thermospannung (Abb.32, S.39) und bei den Diagrammen der elektrischen Leitfähigkeiten (Abb.34, S.51) an singulären Stellen.

Der Isolator Selen und das Halbmetall Tellur haben Energiebandabstände von $E_{\text{Te}} = 0,32 \text{ eV}$ und $E_{\text{Se}} = 0,58 \text{ eV}$ und somit kleinere elektrische Leitfähigkeitswerte und auch Wärmeleitfähigkeiten ($\sim 3 \cdot 10^{-3}$ [Watt/cm.grad]) als Metalle (z.B. Silber). Die Wärmeleitfähigkeiten des Systems Selen-Tellur liegen in einem schwierig meßbaren Bereich zwischen 10^{-3} und 10^{-2} [Watt/cm.grad] und die Gesamtwärmeleitfähigkeit wird zum weitaus größten Teil von der Gitterwärmeleitfähigkeit λ_{gi} gebildet. Das Diagramm (Abb.39, S.69) nach K.Sagel (59) zeigt schematisch diesen Sachverhalt: die Abnahme der Wärmeleitfähigkeit vom Metall, über den Halbleiter zum Isolator;

die Wärmeleitfähigkeit des Kristallgitters ist als nahezu konstant anzusehen.

5 aa) Ermittlung der Elektronenwärmeleitfähigkeit.

In dem folgenden Abschnitt wird versucht, die Gesamtwärmeleitfähigkeit mittels der Wiedemann-Franz-Lorenz-Zahlen in Elektronen- und Gitterwärmeleitfähigkeiten aufzuteilen.

Die Gesamtwärmeleitfähigkeit λ setzt sich additiv aus der Gitterwärmeleitfähigkeit λ_{gi} und der Elektronenwärmeleitfähigkeit λ_{el} zusammen:

$$(1) \lambda = \lambda_{\text{gesamt}} = \lambda_{gi} + \lambda_{el}$$

Die Elektronenwärmeleitfähigkeit läßt sich als Funktion der Verteilung $A(\alpha, r)$ und der Wiedemann-Franz-Lorenz-Zahl $\frac{\lambda_{el}}{6 \cdot T}$ bei konstanter Temperatur berechnen zu

$$(2) \lambda_{el} = A(\alpha, r) \cdot T \cdot \sigma \cdot \left(\frac{4}{e} \right)^2, \text{ dabei ist}$$

$$T = 296^\circ K \text{ und } \left(\frac{4}{e} \right)^2 = 0,75 \cdot 10^{-8} \left[\frac{\text{Volt}}{\text{grad}} \right]^2$$

Der Parameter $A(\alpha, r)$ ist gegeben durch

$$(3) A(\alpha, r) = \left(\frac{e}{4} \right)^2 \cdot \frac{\lambda_{el}}{6(\alpha) \cdot T}.$$

Nach A.F.Joffe (26,27) lautet die Verteilungsfunktion $A(\alpha, r)$ als Funktion der differentiellen Thermospannung α und eines Gitterparameters r , der die Art der chemischen Bindung berücksichtigt bei beliebiger Ladungsträgerkonzentration

$$(4) A(\alpha, r) = \frac{r+3}{r+1} \cdot \frac{F_r(\mu^*)}{F_r(\mu^*)} - \frac{(r+1)^2}{(r+1)^2} \cdot \frac{F_{r+1}^2(\mu^*)}{F_r^2(\mu^*)}$$

Dabei ist die Fermifunktion $F_r(\mu^*)$ als $\int_0^\infty \frac{x^r \cdot dx}{e^{x - \mu^*} + 1}$

definiert,

$\mu^* = \frac{\mu}{4T}$ ($-4 \leq \mu^* \leq +4$) ist das reduzierte chemische Potential,

$x = \frac{\epsilon}{4T}$ die reduzierte Elektronenenergie

und ϵ die kinetische Energie der Elektronen.

Für die differentielle Thermospannung gilt

$$(5) \alpha = \frac{1}{T} \left(\frac{4}{e} \right) \cdot \left(\frac{r+1}{r+1} \cdot \frac{F_{r+1}(\mu^*)}{F_r(\mu^*)} - \mu^* \right)$$

Setzt man speziell unter der Annahme einer überwiegend kovalenten Bindung den Gitterstreuparameter r Null, so bleibt der Wert der Funktion $A(\alpha)$ bei fast allen vorliegenden Fällen zwischen $2 \leq A \leq 4$.

Aus dem Diagramm (Abb.38, S.66) lassen sich für das Intervall $10^1 \leq |\alpha| \leq 10^3$ [$\mu\text{V}/\text{grad}$] der differentiellen Thermospannung die Werte des Parameters A entnehmen.

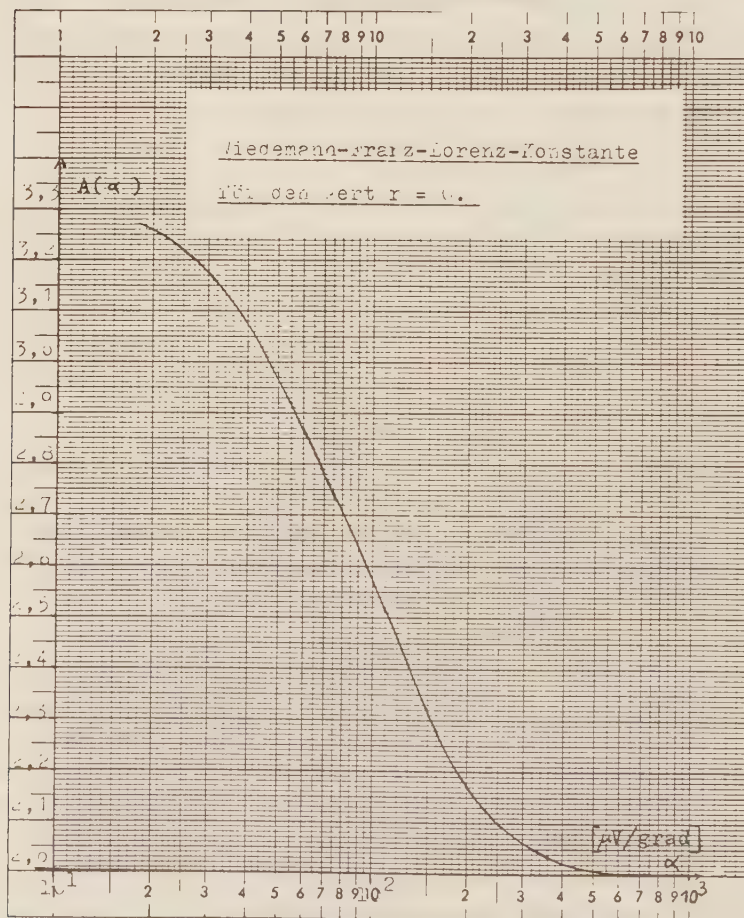


Abb.38

Das Diagramm Abb.38 gibt die Werte $A(\alpha)$ für $2 \cdot 10^1 \leq |\alpha| \leq 9 \cdot 10^2$ [$\mu\text{V}/\text{grad}$] wieder, die zur Berechnung der Elektronenwärmeleitfähigkeit in der folgenden Tabelle herangezogen werden.

Tabellarische Übersicht der ermittelten Elektronen-Wärmeleitfähigkeit der Systeme Ag-Te, Ag-Se und Se-Te.

Probennummer	Atom% Te	Ag-Te		A(α)	λ_{el} (nach(2)) berechnet
		elektr. Leitfähigkeit	λ_{gem} gemessen [Watt/cm.grad]		
7	31,41	$6,9 \cdot 10^2$	$2,665 \cdot 10^{-2}$	3,04	$4,60 \cdot 10^{-3}$
8	33,39	$2,96 \cdot 10^2$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	2,85	$1,85 \cdot 10^{-3}$
9 _I	33,9	$2,81 \cdot 10^2$	$1,082 \cdot 10^{-2}$	2,48	$1,53 \cdot 10^{-3}$
Ag ₂ Te 11 ²	33,9	$2,78 \cdot 10^2$	$1,08 \cdot 10^{-2}$	2,45	$1,49 \cdot 10^{-3}$
10	38,25	$4,54(1,04)10^{-1}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	2,05	$2,04(0,47)10^{-6}$
11	44,3	$2,63(1,41)10^{-1}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	2,02	$1,17(0,51)10^{-6}$
12	54,1	$3,71(3,22)10^{-1}$	$5,93 \cdot 10^{-3}$	2,01	$1,64(1,43)10^{-6}$
	Se	Ag-Se			
6	25,7	$1,09 \cdot 10^3$	$1,72 \cdot 10^{-1}$	3,26	$1,34 \cdot 10^{-3}$
7	31,8	$9,16 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	3,08	$6,46 \cdot 10^{-3}$
8	34,0	$2,86 \cdot 10^2$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,85	$1,73 \cdot 10^{-3}$
9 _I	34,5	$2,21 \cdot 10^2$	$3,66 \cdot 10^{-3}$	2,32	$1,13 \cdot 10^{-3}$
Ag ₂ Se 11 ²	34,5	$6,14(4,31)10^2$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	2,28	$3,06(2,15)10^{-3}$
10	39,5	$1,28 \cdot 10^1$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,75	$1,84 \cdot 10^{-4}$
11	45,8	$3,05 \cdot 10^1$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	2,75	$1,84 \cdot 10^{-4}$
12	56,1	$3,34 \cdot 10^1$	$1,15 \cdot 10^{-2}$	2,76	$2,02 \cdot 10^{-4}$
13	65,1	$2,98 \cdot 10^1$	$1,25 \cdot 10^{-2}$	2,85	$1,87 \cdot 10^{-4}$
	Te	Se-Te			
4	21,0	$7,23 \cdot 10^{-6}$	$3,99 \cdot 10^{-3}$	2,00	$3,17 \cdot 10^{-11}$
5	29,2	$1,75 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	2,00	$7,66 \cdot 10^{-10}$
6	38,2	$6,80 \cdot 10^{-4}$	$3,41 \cdot 10^{-3}$	2,00	$2,96 \cdot 10^{-9}$
7	48,1	$1,97 \cdot 10^{-3}$	$3,08 \cdot 10^{-3}$	2,00	$8,65 \cdot 10^{-9}$
8	59,1	$6,08 \cdot 10^{-3}$	$2,98 \cdot 10^{-3}$	2,00	$3,04 \cdot 10^{-9}$
9	70,4	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	2,01	$2,20 \cdot 10^{-7}$
10	85,0	$1,32 \cdot 10^{-1}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	2,02	$5,85 \cdot 10^{-7}$
11	99,9	$9,26 \cdot 10^{-1}$	$2,055 \cdot 10^{-2}$	2,01	$4,07 \cdot 10^{-6}$

Der Index I bzw. II kennzeichnet verschiedene Proben gleicher Zusammensetzung.

Für metallisches Silber (N.F.Mott (47) gibt $A \sim 2,3$ an) ist der Betrag der differentiellen Thermospannung $|\alpha| = 0,1 \left[\mu\text{V/grad} \right]$ und daher kann der Wert A nicht dem Diagramm (Abb.38, S.66) entnommen werden.

Die für das Diagramm Silber-Tellur berechneten Elektronenwärmeleitfähigkeiten λ_{el} zeigen, daß bei Proben mit einer Zusammensetzung, die weniger Tellur enthalten als die Verbindung Silbertellurid Ag_2Te (+33,5 Atom% Te) die Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{el} = 1/6$ bis $1/8$ der Gesamtwärmeleitfähigkeit ist. Für Silbertellurid verhält sich die Elektronen- zur Gitterwärmeleitfähigkeit wie 1 : 7. Bei Legierungen mit um wenige Prozente größerem Tellurgehalt als der des Silbertellurids sinkt die Elektronenwärmeleitfähigkeit auf $\lambda_{el} = 1/100 \lambda_{\text{gesamt}}$ in Einklang mit der elektrischen Leitfähigkeitsabnahme (vgl. Abb.34, 34a, S.52 ff.). Das Kristallgitter ist also zu einem großen Teil am Wärmeleitungsphänomen beteiligt.

Die Elektronenwärmeleitfähigkeit der Silber-Selen-Legierungen mit einem Selengehalt, der geringer ist als der des Silber-selenids Ag_2Se , ist etwa $1/9$ bis $1/12$ der Gesamtwärmeleitfähigkeit. Im Vergleich zum Silbertellurid ist der Wert der Elektronenwärmeleitfähigkeit des Silberselenids von der Größenordnung der Gesamtwärmeleitfähigkeit. Eine Steigerung des Selengehaltes der Legierungen (größer als 34,5 Atom% Se) führt zur sprunghaften Änderung der Elektronenleitfähigkeit $\lambda_{el} = 1/100 \lambda_{\text{gesamt}}$ (vgl. Tabelle S.67), da nun Selenatome in das Ag_2Se -Gitter eingelagert werden und die Elektronenkonzentration absinkt.

Die Gesamtwärmeleitfähigkeit der lückenlosen Mischkristallreihe der Selen-Tellur-Legierungen besteht zum überwiegenden Teil aus der Wärmeleitfähigkeit des Gitters (vgl. Abb.39, S.69; K.Sagel (59)). Man kann auf Grund der geringen elektrischen Leitfähigkeiten und der geringen Elektronenwärmeleitfähigkeiten dieser Legierungen Selen als Isolator und Tellur als Halbmetall ansehen.

5 bb) Die Berechnung der Effektivität z.

Aus den gemessenen Werten der Thermokraft α , der elektrischen Leitfähigkeit σ und der Wärmeleitfähigkeit λ der Legierungen von Silber-Tellur, Silber-Selen und Selen-Tellur ist es jetzt möglich, Aussagen über die Brauchbarkeit der Proben als Thermo- oder Peltierelemente zu machen.

Ein Maß für den thermoelektrischen Wirkungsgrad ist die Effektivität z (Dimension $[\text{grad}^{-1}]$), die durch das Verhältnis von Thermokraft, elektrischer Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit zu $z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda}$ definiert ist.

Die Effektivität z bestimmt die maximale Temperaturdifferenz $\Delta T_{\text{max}} = \frac{z \cdot T_K^2}{2}$ (T_K = Temperatur der kalten Stelle in $^\circ\text{K}$), die sich bei einem Thermo-Peltier-Element erzeugen läßt. Wegen der Abhängigkeit der Größen α , σ und λ von der Ladungsträgerkonzentration besteht zwischen diesen Parametern ein Zusammenhang, der sich nach K.Sagel (61) nach Abb.39 darstellen läßt. Die elektrische Leitfähigkeit σ und die Wärmeleitfähigkeit λ sind proportional der Ladungsträgerkonzentration N und die Effektivität $z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda}$ hat im Bereich der Halbleiter einen maximalen Wert.

Abhängigkeit der Thermokraft α , der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit σ (beide im oberen Bild) und der Wärmeleitfähigkeit λ (im unteren Bild) von der Ladungsträgerkonzentration N (pro cm^3). λ_c ist der Anteil der Wärmeleitfähigkeit, der von dem Kristallgitter herrührt, und λ_{el} der Anteil der Elektronen. (K.Sagel (61))

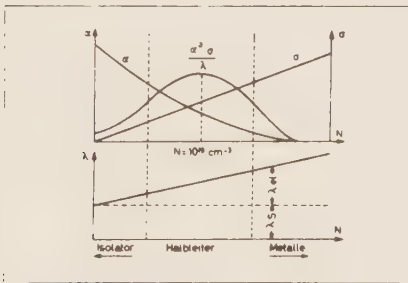


Abb.39

Man kann den Kühlungskoeffizienten η (A.F.Joffe (27)) bei

Kühlung bzw. Heizung eines Systems durch ein Thermopaar (Peltierelement) berechnen, sofern man den Kühleffizient als Verhältnis der von der kalten Lötstelle verbrauchten Leistung zur Leistung des elektrischen Stromes definiert. Als Energiebilanzgleichung an der kalten Lötstelle erhält man mit folgenden Bezeichnungen Formel (1).

$Q = \alpha \cdot I \cdot T_K$ ist die pro Sekunde vom Thermoelement bei der Temperatur T_K verbrauchte und

$Q_0 = \alpha_0 \cdot I \cdot T_0$ bei T_0 erzeugte Energie,

$Q_j = I^2 \cdot \rho = \text{Joule'sche Wärme,}$

$Q_{\text{trans}} = \lambda \cdot \Delta T = \text{Transportenergie von heißer zu kalter Lötstelle,}$

$Q_{\text{Strom}} = \alpha \cdot I \cdot \Delta T = \text{vom Strom wegen der Potentialdifferenz zwischen heißer und kalter Lötstelle zu leistende elektrische Energie,}$

$I = \text{der in der Leitung fließende Strom,}$

$\rho = \text{der spezifische Widerstand,}$

$\Delta T = T_0 - T_u \text{ als Temperaturdifferenz.}$

$$(1) \eta = \frac{\alpha I T_u - I^2 \rho - \lambda \Delta T}{I^2 \rho + \alpha \cdot \Delta T I} \quad , \text{ der Faktor } 1/2 \text{ ergibt sich,}$$

weil je die Hälfte der Energie zur kalten bzw. warmen Lötstelle geht. Setzt man die Spannung V

(2) $I \cdot \rho = V$ und den Parameter z

$$(3) z = \frac{\alpha^2}{\lambda \rho} = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} \text{ und berechnet aus der Gleichung}$$

$$(4) \frac{\partial \eta}{\partial V} = 0 \text{ den günstigsten Spannungswert } V_g \text{ mit}$$

$$(5) V_g = \frac{2 \lambda \rho}{\alpha} \cdot \frac{\Delta T}{T_0 + T_u} \left(1 + \sqrt{1 + z(T_0 + T_K)} \right) , \text{ so}$$

läßt sich V_g mit der Abkürzung

$$(6) M = \left(\sqrt{1 + z(T_0 + T_K)} \right) \text{ schreiben :}$$

$$(7) V_g = \alpha \cdot \Delta T \cdot \frac{1}{M - 1} \text{ und man erhält somit für den}$$

Kühlungskoeffizienten

(8) $\eta = \frac{T_k}{\Delta T_{\max}} \cdot \frac{M - \frac{T_0}{T_k}}{M+1} = 0$. Der erste Faktor gibt den thermodynamischen Wirkungsgrad eines reversiblen Kreisprozesses an, der zweite Faktor verringert den gesamten Wirkungsgrad, da irreversible Prozesse (Wärmeleitung, Joule'sche Wärme) auftreten.

Aus Gleichung (6) und (8) erhält man für die maximale Temperaturdifferenz $\Delta T_{\max}$.

$$(9) \Delta T_{\max} = z \cdot T_K^2 / 2 \quad .$$

In der Literatur (O.Böttger (6)) ist es oft üblich, statt der Effektivität z mit der Dimension $[\text{grad}^{-1}]$ eine Güteziffer oder auch absolute Thermometallzahl ω zu verwenden, die dimensionslos ist. Für die Umrechnung der Effektivität z in die Güteziffer gilt $\omega = \frac{\alpha^2}{L} = \frac{\alpha^2}{\lambda / \sigma T} = z \cdot T$ mit $L = \frac{\lambda}{\sigma T}$ als Wiedemann-Franz-Lorenz-Zahl.

Die errechneten Effektivitäten für die Systeme Silber-Tellur, Silber-Selen und Selen-Tellur sind in den Übersichtstabellen S.88) angegeben.

III.) Die Mikrohärt-Messung.

1) Die Vickers-Härte (HV) und die Knoop-Härte (HK).

Die vorausgehenden Untersuchungen haben gezeigt, daß zwischen dem Phasendiagramm, der Thermokraft und der elektrischen Leitfähigkeit der Systeme Silber-Tellur, Silber-Selen und Selen-Tellur ein Zusammenhang besteht. Inwieweit werden nun mechanische Eigenschaften dieser Legierungen durch das Phasendiagramm festgelegt? Um auf diese Frage wenigstens eine Antwort geben zu können, werden speziell Mikrohärtmessungen als Funktion der Zusammensetzung an diesen Systemen durchgeführt.

Neben Ritzhärtmessungen (Mohs'sche Härte = spröde Härte) und der Brinell-(Kugleindruck)-Härtmessung kommen heute zwei weitere Meßmethoden, die Härtmessung nach Vickers und nach Knoop in Anwendung. Alle Härtmessungen liefern nur relativ vergleichbare Ergebnisse und sind in gewissen Grenzen reproduzierbar.

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde speziell die Mikrohärtmessung nach Vickers und nach Knoop angewandt, da es sich gezeigt hat, daß es unmöglich ist, Drähte zu ziehen und die zur Verfügung stehenden Probenkörper nur ein Volumen von 1 - 2 cm haben. Die durch Kleinlasthärtprüfung ermittelten Härtewerte sind ein Maß für die plastischen Eigenschaften der verwendeten Legierungen. Zur Definition der Härte verwendet man die Formveränderung der Probenoberfläche unter dem Eindruck eines Körpers, dessen geometrischer Aufbau die Fläche des Eindrucks und dadurch den Härtewert bei bekannter Belastung bestimmt.

Für die Systeme Silber-Tellur, Silber-Selen und Selen-Tellur wurden die Vickers-(HV) und die Knoop-(HK)-Härten gemessen und in den Tabellen (S.79) und den Diagrammen (S.82 ff.) angegeben.

Zur Bestimmung der Härte nach Vickers dient eine quadratische Diamantpyramide mit einem Spitzenwinkel der gegenüber-

liegenden Pyramidenflächen von 136° (Abb.40). Die Eindringtiefe t ist gleich $1/7$ der Eindrucksdiagonalen d (vgl. T.Krist (32)).

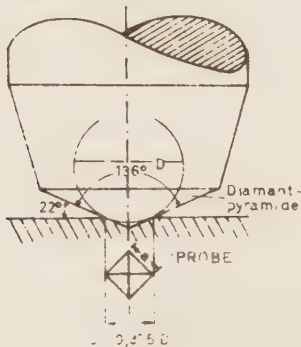


Abb.40: Die quadratische Vickers-Pyramide.

Das Meßverfahren beruht darauf, daß die quadratische Vickers-Diamant-Pyramide durch ein Gewicht P , das der jeweiligen Probe angepaßt ist, auf die Oberfläche der polierten Probe drückt und dort etwa 10 Sekunden im Höchstwert von P belasten wird.

Der Abstand der Vickers-Diamant-Eindrücke muß in einem Abstand erfolgen, der etwa dem fünffachen Diagonaldurchmesser d entspricht, damit Fehler durch die entstandene Kaltverformung der Probenoberfläche ausgeschaltet werden. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist an frischpolierten Proben der Legierungen von Ag-Te, Ag-Se und Se-Te am besten, da noch keine Veränderung der Oberfläche durch Verunreinigung oder Oxydation stattgefunden hat.

Nach Abbildung 40 ergibt sich für die Oberfläche des Eindrucks O als Projektion der quadratischen Grundfläche d^2 auf die Eindrucksfläche

$$O = \frac{d^2}{2 \cdot \cos 22^{\circ}} = \frac{d^2}{1,8544} \quad [\text{mm}^2] \quad \text{und somit als}$$

Definition der Vickershärte (HV) :

$$HV = \frac{P}{0} = \frac{1,8544}{d^2} \quad \left[\frac{\text{kp}}{\text{mm}^2} \right]$$

Die Knoop-Härte (HK) läßt sich aus dem rhombischen Eindruck der Knoop-Diamant-Pyramide mit den aus Abb.41 ersichtlichen Bezeichnungen der Winkel $\alpha, \alpha'; \beta, \beta'$ und den Werten der Diagonalen L bzw. L/7 als Funktion von L und der Kraft P angeben:

$$\begin{aligned} \text{Da (1) } \frac{L}{2} : \quad \alpha &= 172^\circ 30' \quad ; \quad \alpha' = 3^\circ 45' \text{ und} \\ (2) \frac{L}{14} : \quad \beta &= 130^\circ \quad ; \quad \beta' = 25^\circ \text{ ist.} \end{aligned}$$

Man erhält unter Benutzung einfacher trigonometrischer Beziehungen:

$$(3) \quad a^2 = \frac{50 L^2}{196} \quad \text{d.h.} \quad a = 0,5.L$$

$$(4) \quad \sin 86^\circ = \frac{L/2}{b} \quad \text{d.h.} \quad b = \frac{L}{2 \cdot \sin 86^\circ} = 0,5.L$$

$$(5) \quad \sin 65^\circ = \frac{L/2}{c} \quad \text{d.h.} \quad c = \frac{L}{2 \cdot \sin 65^\circ} = 0,079.L$$

$$\text{Aus (3) und (5) folgt:} \quad s = \frac{a + b + c}{2} = 0,542 .$$

Da die Gesamtoberfläche

(6) $F_{\text{gesamt}} = 0 = 4 \cdot F_1 = 4 \cdot \sqrt{s(s-a)(s-b)(s-c)}$ ist, erhält man mit

$$F_{\text{gesamt}} = 0,072.L^2 \quad \text{die Knoop-Härte (HK):}$$

$$(7) \quad HK = \frac{P}{0} = \frac{P}{0,07 L^2} = \frac{14,2 P}{L^2} , \text{ dabei ist } L \text{ die längere Diagonale. Die Eindringtiefe } t = \frac{L}{14 \cdot \tan 65^\circ} \text{ ist } L/30.$$

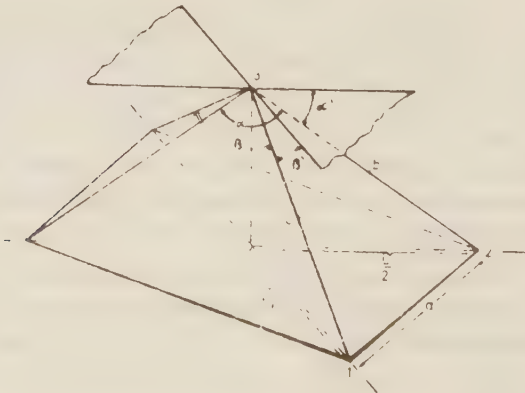


Abb.41: Die rhombische Knoop-Pyramide schematisch.

2) Der Mikro-Testor.

Die Härtemessungen wurden mit einer Apparatur (Mikro-Testor) der Firma Wolpert mit einem Vickers- und einem Knoop-Diamanten durchgeführt. Das Gerät ist mit einer Zeiss-Optik mit 500-facher Vergrößerung im Meßokular und 200-facher Vergrößerung an der Mattscheibe ausgerüstet. Das Andrücken der Diamanten erfolgt von unten an das Werkstück, das mit einem Haltemechanismus von oben an die Deckplatte gepreßt wird.

Die Abbildung 42 zeigt die Aufsicht auf die Deckplatte des Mikro-Testors. Die Deckplatte ist abgenommen. Man erkennt das Meßobjektiv und den Vicker-Diamanten. Das Objektiv und der Diamant können über einen Schaltmechanismus unter die gleiche Stelle der Probe gebracht werden.

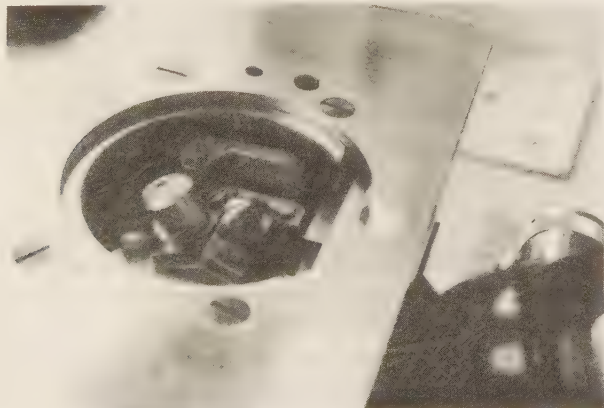


Abb.42: Meßtisch-Aufsicht.

Das optische Ausmessen der jeweiligen Eindrucksdiagonalen des Diamanten im Prüfkörper erfolgt ebenfalls von unten. Die Belastung für den Eindruck kann von 10 p bis 3000 p variiert werden. Vorteilhaft ist ein Mechanismus, der es gestattet, das Bild um 90° zu drehen. Man kann so, ohne die Probe zu drehen oder die Deckplatte zu verschieben, Messungen durchführen.

Die Prüfzeit eines Eindrucks dauert etwa 30 Sekunden, da man den maximalen Eindruck des Diamanten mindestens 10 Sekunden belassen muß, um störende Verformungen und Ungenauigkeiten im Abdruck zu vermeiden.

Die Aufnahme Abb.43 gibt das Bild der rhombischen Knoop- und der quadratischen Vickerseindrücke wieder, wie sie bei ca.200-facher Vergrößerung und einer Belastung von 300 p auf einer hochglanzpolierten Metalloberfläche erhalten werden. Die Streifen sind Polierschrammen.

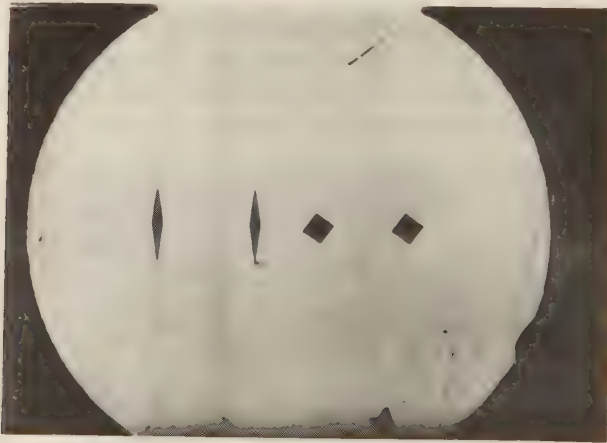


Abb.43: Rhombische Knoop- und quadratische Vickerseindrücke.



Abb.: 44 Vickerseindruck bei 1 kp Belastung.

Der Eindruck des Diamanten darf keinerlei Verformung (z.B. der Seitenflächen) aufweisen, denn in die Meßergebnisse geht die mittlere Länge der beiden Diagonalen (vgl. Tabelle S.78) ein.

In der folgenden Tabelle werden Vickers-Härten einiger Elemente (nach T.Krist (32)) eigenen Meßwerten der Vickers- und Knoop-Härten gegenübergestellt. Die Messungen erfolgten mit einer Belastung des Diamanten von 10 p an analysenreinen Substanzen.

Metall	Vickers-Härte nach T. Krist	Ergebnisse eigener Messungen	
		Vickers-Härte	Knoop-Härte
Silber	60 - 75	47	57,1
Blei	7	10,6	4,0
Zinn	12	9,1	8,2
Zink	40 - 50	46,4	37,0

Die Schwankungsbreite der Ergebnisse liegt bei ca. 10%, wie sich als Mittelwert aus verschiedenen Meßreihen ergeben hat. Ein Vergleich der Vickers-Härten ist nicht möglich, da bei T.Krist (32) der Reinheitsgrad, die Vorbehandlung durch Polieren und die Belastung nicht angegeben sind und diese Parameter die Mikrohärtmessungen bis zu 50% des jeweiligen Wertes verändern können.

3) Messergebnisse der Vickers-Härte HV und der Knoop-Härte HK.

Es gilt: $HV = \frac{1,8544 \cdot P}{d^2}$, wobei d = Mittelwert der Diagonalen d_1 und d_2 ist.

$HK = \frac{14,23 \cdot P}{L^2}$ und L = die längere der beiden Diagonalen.

I. Vickers-Härte Hv und Knoop-Härte HK am System Ag-Te.

Proben- nummer	Ag+Gew%Te	Ag+Atom%Te	Vickers-Härte HV	Knoop-Härte HK
1	Ag rein	0	47,0;40,1;43,9	52,6;47,0
2	+3	2,57	48,8;39,0	45,1
3	6	5,16	43,0;35,0	52,6;39,5
4	9	7,77	38,0	52,6;39,5
5	12	10,40	31,8;38,4	49,7;40,5
6	15	13,10	22,8;30,0	31,5
7	35	31,41	36,6;45,5	42,3;49,0
8	37	33,39	38,7;16,7	32,7
9	Ag ₂ Te 37,5	33,9	38,3;39,7	37,0
10	42	38,25	44,2;90,7	64,4
11	48	44,3	37,6;54,8	61,8
12	58	54,1	36,0;51;71	76,9;81,0
13	70	66,5	42,1;64,9	39,5;56,9;76,9
14	87,5	85,5	51,4;65,7	56,9;70,3
15	Te rein	100% Te	38,0;31,4	43,8;35,8

II. Vickers-Härte HV und Knoop-Härte HK am System Ag-Se.

Proben- nummer	Ag+Gew%Se	Ag+Atom%Se	Vickers-Härte HV	Knoop-Härte HK
1	Ag rein	0	47,0;40,1;43,9	52,6;47,0
2	+3	4,11	39,0	39,5
3	6	8,15	45,9	45,4
4	9	12,1	51,4	49,7;44,5
5	12	15,9	48,3	53,8;48,8
6	20	25,7	33,6;37,0	41,3;42,3
7	25	31,8	35,1	45,4
8	27	34,0	15,6	27,2
9	Ag ₂ Se 27,5	34,5	17,2	30,7
10	32	39,5	32,7	39,5
11	38	45,8	27,4	37,0
12	48	56,1	37,6	40,9
13	58	65,7	36,6	33,9
14	70	76,4	30,1	39,5;25,3;21,7
15	93	95,0	21,3	45,4;37,0;27,4
16	Se rein	100% Se	33,8;9,3;45,2	42,3;30,7;10,8

III. Vickers-Härte HV und Knoop-Härte HK am System Se-Te.

Proben- nummer	Se+Gew%Te	Se+Atom%Te	Vickers-Härte HV	Knoop-Härte HK
1	Se rein	0	33,8;9,3	42,3;30,7;10,8
2	+10	5,37	54,2	56,9
3	20	13,35	45,9	48,1
4	30	21,0	42,1	33,4
5	40	29,2	46,3	29,0
6	50	38,2	28,9	29,9
7	60	48,1	22,5	22,9
8	70	59,1	28,3	40,6
9	80	70,4	25,4	39,4
10	90	85,0	25,6	42,6
11	Te rein	100% Te	38,0;31,4	43,8;35,8

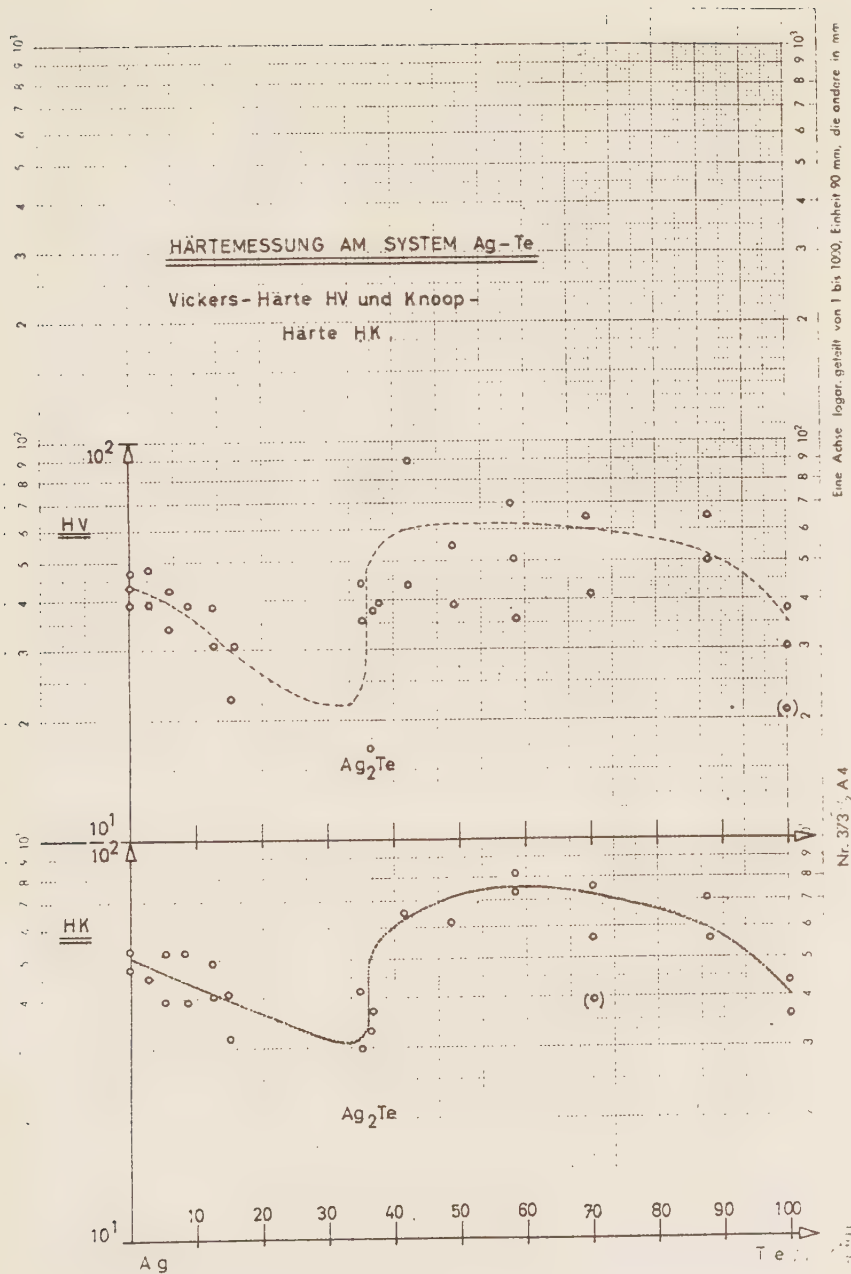


Abb. 45

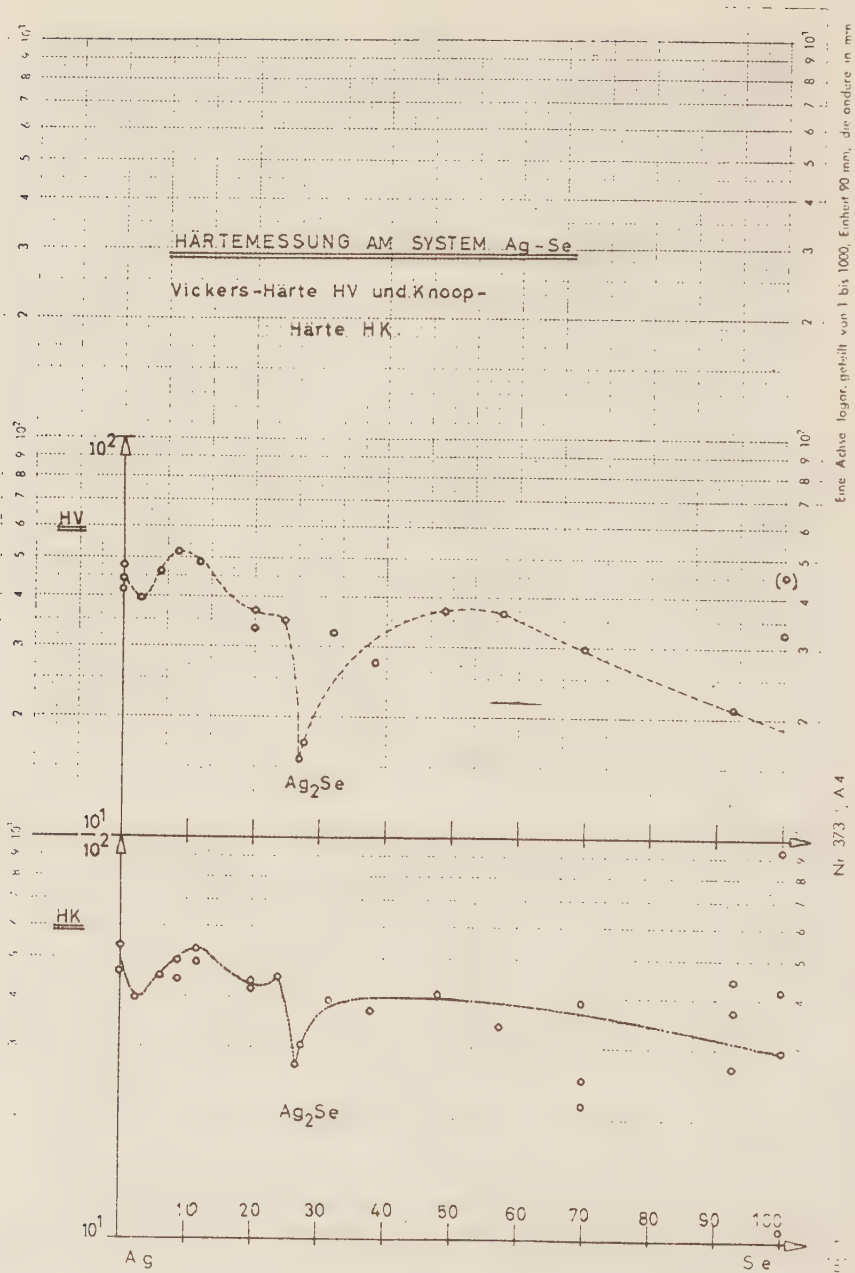


Abb. 46

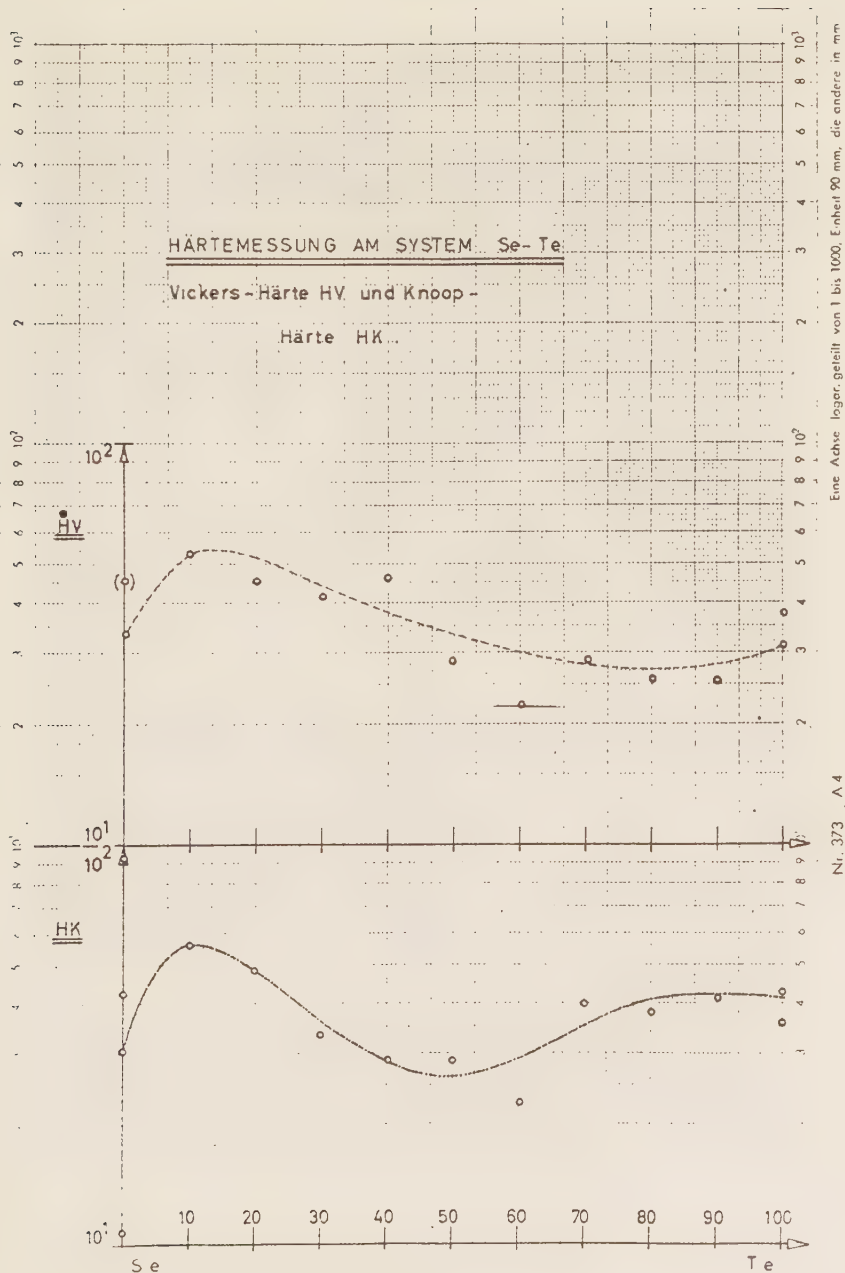


Abb. 47

4) Vergleichende Diskussion.

Die Härte als physikalische Eigenschaft ist ein problematischer Begriff. Es gibt verschiedene Definitionen der Härte und somit einige Methoden experimentell 'Härtewerte' zu messen. Allgemein ist die Härte als Widerstand eines Körpers gegen das Eindringen eines Fremdkörpers (z.B. mit vorgegebenen geometrischen Eigenschaften) aufzufassen.

Die Härtewerte der verschiedenen Meßmethoden sind nicht ineinander überführbar und sie lassen sich nur relativ vergleichen (H.v.Weingraber (73)). Die Härte niedrig schmelzender Substanzen ist meist klein. Die Härte ändert sich mit Bearbeitung, durch Aushärtungsvorgänge und Kaltverformungsprozesse.

Die Härte ist eine Funktion der chemischen Zusammensetzung und der Kristallstruktur, d.h. sie hängt somit von den Bindungskräften (homöopolaren oder heteropolaren) der Legierungen ab. Der Zusammenhang zwischen plastischer und nicht plastischer Verformung von Kristallen bei Berücksichtigung von Zwischengitterkräften, Bindungsverhältnissen und der Leitfähigkeit ist noch zu wenig untersucht worden. Es lassen sich nur Aussagen machen, daß die Härte sich meist gegenläufig wie die Leitfähigkeit verhält. Härtmessungen ergaben, daß z.B. beim Stahl mit der Härtung des Stahles eine Härtezunahme und eine Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit verbunden ist. Treten innerhalb eines Zustandsdiagrammes Verbindungen auf, so liegen die Härte- und Leitfähigkeitswerte an Extremstellen beider Kurven (S.A.Pogodin (54)) und bei Mischkristallen tritt eine kontinuierliche Härteänderung von der Zusammensetzung auf.

Die vorliegenden Härtekurven nach Vickers (HV) und nach Knoop (HK) der Diagramme Abb.45 und Abb.46,47 (die Ordinate sind Härtewerte, die Abszisse gibt die Zusammensetzung der Legierungen in Gewichtsprozent an) der Systeme Ag-Te, Ag-Se

und Se-Te zeigen wie die Diagramme der differentiellen Thermospannung, der elektrischen Leitfähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit, daß die Verbindungen Ag_2Te (Silbertellurid) und Ag_2Se (Silberselenid) an ausgezeichneten Kurvenstellen liegen. Die Härte ändert sich sprunghaft im Bereich dieser Verbindungen. Dieses Verhalten der Härtekurven liegt an der kristallinen Struktur der Verbindungen, die sich von dem kubischflächenzentriertem Silber bzw. der hexagonalen Modifikation des Tellurs und Selens unterscheidet (vgl.S.25). Sowohl im Härtediagramm Silber-Tellur als auch im Silber-Selen-Diagramm sind die Härtewerte der Verbindungen Extrema.

Die Härtewerte von Knoop sind meist nach kleinen Belastungen hin etwas größer als die Härtewerte nach Vickers. Der Grund liegt wohl darin, daß die Eindringtiefe des Knoopdiamanten geringer ist als die des quadratischen Vickersdiamanten und deshalb die Oberflächenbeschaffenheit der Proben einen größeren Einfluß ausübt.

Die Kristall- und Gefügestruktur bestimmt wesentlich die mikro- bzw. makromechanischen Eigenschaften der Legierungen. Die Streuungen der Meßwerte liegen bei ca. 10%. Es schien somit angebracht, den gemittelten Kurvenverlauf einzuzeichnen. Größere Härteschwankungen, wie sie beim Silber-Tellur-Diagramm auftreten (+40 bis 60 Gew% Te), hängen mit der Legierung zusammen, die hier und im Bereich der Monotektika (+ 10 bis 30 Gew% Te; +10 bis 25 und +35 bis 90 Gew% Se) nicht mehr als homogener Körper angesehen werden kann.

Durch Mikro-Härtemessungen war es möglich, die Einlagerungen in den einzelnen Proben, die in den Schliffbildern Abb.15 bis Abb.28 dargestellt sind, durch Vergleich mit den Härtewerten der einzelnen Komponenten sozusagen als mikrochemische Analyse zu identifizieren.

H. Winter (75) zeigt, daß zwischen der maximalen Ritzhärte (der Härte, die eine polierte Probenoberfläche beim Ritzen mit einem Vickers-Diamanten ergibt) und dem Schubmodul für einige Stoffe eine fast lineare Beziehung besteht. Es scheint aber, daß diese Korrelation bei Legierungen nur empirisch ermittelbar ist und allgemeine Rückschlüsse aus Härtewerten (z.B. Vickers-Härten) auf den Schubmodul und den Elastizitätsmodul zu falschen Ergebnissen führen.

Immerhin ergeben die Härte diagramme einen Zusammenhang der gemittelten Härteeigenschaften der Systeme Ag-Te, Ag-Se und Se-Te zu den Phasendiagrammen und es zeigt sich, daß die Art der Legierung dieser binären Systeme die elektrischen und mechanischen Eigenschaften bestimmt.

Ag-Te: "Thermokraft α , elektrische Leitfähigkeiten σ und Wärmeleitfähigkeiten λ als Funktion der Zusammensetzung.

diff. "Thermo-

Proben- nummer.	Gewichts- % Ag	Atom- % Te	Spannung α [mV/grad]	spez. Widerst. ρ [cm]	Leitfähigkeiten σ [cm ⁻¹]	Wärmeleitfähigkeiten λ [Watt/cm gr.d]	Effektivität z [1/grad]
1	Ag	0	-0,1	$1,50 \cdot 10^{-6}$	$6,65 \cdot 10^5$	4,0	$1,67 \cdot 10^{-9}$
2	43%	57	-1,8	$2,14 \cdot 10^{-4}$	$4,67 \cdot 10^3$	(2,9)	$5,20 \cdot 10^{-9}$
3	6	5,16	-2,0	$2,55 \cdot 10^{-4}$	$3,29 \cdot 10^3$	(1,82)	$8,71 \cdot 10^{-9}$
4	9	7,77	-2,1	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$3,70 \cdot 10^3$	(1,20)	$1,36 \cdot 10^{-8}$
5	12	10,40	-2,7	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$2,48 \cdot 10^3$	$(8,50 \cdot 10^{-1})$	$2,13 \cdot 10^{-8}$
6	15	13,10	-3,2	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$2,48 \cdot 10^3$	$6,56 \cdot 10^{-1}$	$3,68 \cdot 10^{-8}$
7	35	31,41	-46,0	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$6,90 \cdot 10^2$	$2,67 \cdot 10^{-2}$	$5,47 \cdot 10^{-5}$
8	37	33,39	-65,0	$3,38 \cdot 10^{-3}$	$2,36 \cdot 10^2$	$(1,6 \cdot 10^{-2})$	$7,82 \cdot 10^{-5}$
9 I	37,5	33,9	-112,0	$3,47 \cdot 10^{-3}$	$2,81 \cdot 10^2$	$1,06 \cdot 10^{-2}$	$3,27 \cdot 10^{-4}$
II	Ag ₂ Te	37,5	-120,0	$3,50 \cdot 10^{-3}$	$2,78 \cdot 10^2$	$(1,08 \cdot 10^{-2})$	$3,70 \cdot 10^{-4}$
10	42	36,25	+370	$2,2(9,6)$	$4,54(1,04)10^{-1}$	$(9,1 \cdot 10^{-3})$	$6,12(1,56)10^{-5}$
II	48	44,3	+420	$3,8(7,1)$	$2,63(1,41)10^{-1}$	$(7,2 \cdot 10^{-3})$	$6,42(3,45)10^{-5}$
12	58	54,7	+462	$2,7(3,1)$	$3,71(3,22)10^{-1}$	$5,93 \cdot 10^{-3}$	$1,34(1,15)10^{-5}$
13	70	66,5	+500	1,6	$6,24 \cdot 10^{-1}$	$8,13 \cdot 10^{-3}$	$1,92 \cdot 10^{-5}$
14	87,5	85,5	+478	1,2	$8,34 \cdot 10^{-1}$	$(1,02 \cdot 10^{-2})$	$1,87 \cdot 10^{-5}$
15 I	99,9Te	100	+450	$1,1(0,62)$	$9,06(1,61)10^{-1}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$1,80(0,32)10^{-5}$
II	99,9Te	100	+465	(0,48)	2,08	$2,05 \cdot 10^{-2}$	$2,20 \cdot 10^{-5}$

Der Index 1 bzw. II kennzeichnet zwei verschiedene Proben gleicher Zusammensetzung.

Die Wärmeleitfähigkeitswerte (λ) sind graphisch interpoliert.Silber-Tellur-Diagramm

Ag-Se:Silber-Selen Diagramme.

diff. Thermo-

Proben- nummer.	Gewichts- %	Atom- %	spannung α [mV/grad]	spez. Widerstand ρ [kcm]	Leitfähigkeiten σ [Ω cm ⁻¹]	Wärmeleitfähigkeiten λ [Watt/cm grad]	Effektivität z [I/grad]
I	Ag+0%Se	0	-0,1	$1,50 \cdot 10^{-6}$	$6,65 \cdot 10^5$	4,0	$1,66 \cdot 10^{-9}$
2	+3	4,11	-2,0	$1,90 \cdot 10^{-4}$	$5,25 \cdot 10^3$	$7,33 \cdot 10^{-1}$	$2,87 \cdot 10^{-8}$
3	6	8,15	-3,0	$7,68 \cdot 10^{-4}$	$1,30 \cdot 10^3$	$(5,5 \cdot 10^{-1})$	$2,11 \cdot 10^{-8}$
4	9	12,1	-4,0	$8,63 \cdot 10^{-4}$	$1,16 \cdot 10^3$	$(4,0 \cdot 10^{-1})$	$4,65 \cdot 10^{-8}$
5	12	15,9	-7,0	$7,73 \cdot 10^{-4}$	$1,29 \cdot 10^3$	$(3,2 \cdot 10^{-1})$	$1,96 \cdot 10^{-8}$
6	20	25,7	-20	$9,15 \cdot 10^{-4}$	$1,09 \cdot 10^3$	$1,72 \cdot 10^{-1}$	$2,54 \cdot 10^{-6}$
7	25	31,8	-40	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$9,61 \cdot 10^2$	$(2,5 \cdot 10^{-2})$	$6,15 \cdot 10^{-5}$
8	27	34,0	-100(65)	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$2,86 \cdot 10^2$	$(5,0 \cdot 10^{-3})$	$5,73 \cdot 10^{-4}$
9 _I	27,5	34,5	-150	$4,75 \cdot 10^{-3}$	$2,21 \cdot 10^2$	$3,66 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$
II	Ag ₂ Se 27,5	34,5	-160	$1,63(2,32)10^{-2}$	$6,14(4,31)10^2$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$4,36(3,06)10^{-3}$
10	32	39,5	-105	$7,80 \cdot 10^{-2}$	$1,28 \cdot 10^1$	$(5,0 \cdot 10^{-3})$	$2,83 \cdot 10^{-5}$
11	38	45,8	-78	$3,28 \cdot 10^{-2}$	$3,05 \cdot 10^1$	$(7,0 \cdot 10^{-3})$	$2,65 \cdot 10^{-5}$
12	48	56,1	-75	$2,99 \cdot 10^{-2}$	$3,34 \cdot 10^1$	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$1,63 \cdot 10^{-5}$
13	58	65,7	-63	$3,35 \cdot 10^{-2}$	$2,98 \cdot 10^1$	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$9,45 \cdot 10^{-6}$
14	70	76,4	-58	$4,34 \cdot 10^{-2}$	$2,30 \cdot 10^1$	$(8,2 \cdot 10^{-3})$	$9,41 \cdot 10^{-6}$
15	93	95,0	+950	$1,06 \cdot 10^{+5}$	$9,43 \cdot 10^{-6}$	$(3,4 \cdot 10^{-3})$	$2,5 \cdot 10^{-9}$
16	99,9	100%Se	+1260	$(1,28 \cdot 10^9)^*$	$(7,80 \cdot 10^{-10})^*$	$2,18(2,47)10^{-3}$	$5,7(5,0)10^{-13}$

Die Wärmeleitfähigkeitswerte (λ) sind graphisch interpoliert.

Wegen (*) siehe Text.

Der Index I bzw. II kennzeichnet zwei verschiedene Proben gleicher Zusammensetzung.

Se-Te: Teilen-Tellur-Diagramm.

Proben- nummer.	Se-%	Te-%	diff. thermo- spannung α [$\mu\text{V}/^\circ\text{C}$]	spez. Widerstand ρ [Ωcm]	Leitfähigkeit σ [Ωcm^{-1}]	Leitfähigkeit σ [Ωcm^{-1}]	Wärmeleitfähigkeit λ [$\text{Watt}/\text{cm}^\circ\text{C}$]	Wärmeleitfähigkeit κ [$\text{I}/^\circ\text{C}$]
I	Se+Te	0	+1260	$(1,5 \cdot 10^3)^*$	$(7,78 \cdot 10^{-10})^*$	$(7,78 \cdot 10^{-10})^*$	$2,47(2,18)10^{-3}$	$5,0(5,7) \cdot 10^{-13}$
2	10	5,37	1100	$3,42 \cdot 10^2$	$2,92 \cdot 10^{-8}$	$(2,9 \cdot 10^{-8})$	$(2,9 \cdot 10^{-8})$	$1,22 \cdot 10^{-11}$
3	20	13,35	1000	$2,52 \cdot 10^6$	$3,96 \cdot 10^{-7}$	$(3,96 \cdot 10^{-7})$	$(3,96 \cdot 10^{-7})$	$1,16 \cdot 10^{-10}$
4	30	21,0	900	$1,40 \cdot 10^5$	$7,23 \cdot 10^{-6}$	$(7,23 \cdot 10^{-6})$	$(7,23 \cdot 10^{-6})$	$1,47 \cdot 10^{-9}$
5	40	29,2	850	$5,70 \cdot 10^3$	$1,75 \cdot 10^{-4}$	$(1,75 \cdot 10^{-4})$	$(1,75 \cdot 10^{-4})$	$3,5 \cdot 10^{-8}$
6	50	38,2	800	$1,47 \cdot 10^3$	$6,80 \cdot 10^{-4}$	$(6,80 \cdot 10^{-4})$	$(6,80 \cdot 10^{-4})$	$1,27 \cdot 10^{-7}$
7	60	48,1	750	$5,08 \cdot 10^2$	$1,97 \cdot 10^{-3}$	$(1,97 \cdot 10^{-3})$	$(1,97 \cdot 10^{-3})$	$3,69 \cdot 10^{-7}$
8	70	59,1	665	$1,45 \cdot 10^2$	$6,88 \cdot 10^{-3}$	$(6,88 \cdot 10^{-3})$	$(6,88 \cdot 10^{-3})$	$1,01 \cdot 10^{-6}$
9	80	70,4	625	$2,00 \cdot 10^1$	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$(5,00 \cdot 10^{-2})$	$(5,00 \cdot 10^{-2})$	$4,54 \cdot 10^{-6}$
10	85,0	55,5		$7,50 \cdot 10^0$	$1,32 \cdot 10^{-1}$	$(1,32 \cdot 10^{-1})$	$(1,32 \cdot 10^{-1})$	$5,73 \cdot 10^{-5}$
II _I	99,9	100%Te	+450	$1,08 \cdot 10^0$	$9,26 \cdot 10^{-1}$	$(9,26 \cdot 10^{-1})$	$(9,26 \cdot 10^{-1})$	$1,84 \cdot 10^{-5}$
II	99,9	100%Te	+455	$(0,48)$	$(2,08)$	$(2,08)$	$(2,08)$	$2,20 \cdot 10^{-5}$

Der Index I bzw. II kennzeichnet zwei verschiedene Proben gleicher Zusammensetzung.

Die Wärmeleitfähigkeiten (λ) sind graphisch interpoliert.

Wegen (*) siehe Text.

IV.) 2) Diskussion und Vergleich mit anderen Autoren,
Modell des Leitungsmechanismus von Ag_2X -Legierungen.

Die folgende Tabelle (S.92) zeigt eine Gegenüberstellung eigener thermo-elektrischer Meßwerte der in den Phasendiagrammen von Silber-Tellur und Silber-Selen gefundenen Verbindungen Silbertellurid Ag_2Te und Silberselenid Ag_2Se zu Ergebnissen in der Literatur.

Die nach der Differential-Thermo-Analyse ermittelten Schmelz- und Umwandlungspunkte von Ag_2Te und Ag_2Se stimmen recht gut innerhalb der Meßgenauigkeit von $1 - 2^\circ\text{C}$, die Werte der differentiellen Thermospannung und der elektrischen Leitfähigkeiten größenordnungsmäßig mit Messungen von P.Junod (28), O.Böttger (6) und M.H.Hebb (23) überein. Die halbleitenden Verbindungen Ag_2Te und Ag_2Se haben Effektivitäten von $3,27(3,70) \cdot 10^{-4} \text{ [grad}^{-1} \text{]}$ bzw. $1,36(4,36) \cdot 10^{-3} \text{ [grad}^{-1} \text{]}$.

Silbertellurid (O.Böttger (6)), Silberselenid (P.Junod (28)) und Silbersulfid (M.H.Hebb (23)) sind, wie Halleffektmessungen ergeben haben, n-leitende Verbindungen. Aus Leitfähigkeitsmessungen als Funktion der Temperatur im Bereich von -170°C bis 50°C ergibt sich (O.Böttger (6)), daß das Energiebandmodell für das Silbertellurid etwa zwei Energieniveaus enthält, die durch Silber auf Zwischengitterplätzen auch bei stöchiometrischer Zusammensetzung als Eigenfehlordnung auftreten. Nach J.Appel (3) beträgt der Abstand von dem Leitfähigkeitsband zu dem Valenzband $E_{\text{Te}} = 0,67 \text{ eV}$. Die Breite der verbotenen Zone wurde aus der Absorptionsbande der Tieftemperaturmodifikation des Silbertellurids berechnet, wobei der Grenzwellenlänge der energetische Abstand entspricht. Im Bereich der Phasenumwandlung von 149°C und auch bei Zimmertemperatur wurde Ionenleitung aus Diffusionsuntersuchungen (Th.Mohr(40)) nachgewiesen. Die Bindung beim Silbertellurid ist kovalent-metallisch (J.Appel (3)). Eine zusätzliche Erhöhung der Elektronenkonzentration durch Hinzulegieren eines Überschusses von metallischem Silber zur stöchiometrischen Probe bewirkt eine Zunahme der Leitfähigkeit, eine Einlagerung von Tellur bzw. Selen führt zu einer Abnahme der Leitfähigkeit (vgl. Abb.34, S.51).

Vergleichende Übersichtstabelle.

	Ag ₂ Te eigene Ergebnisse	Ag ₂ Se	Ag ₂ Te aus der Literatur	Ag ₂ Se aus der Literatur	Ag ₂ S aus der Literatur
Umwandlungs- punkt	149°C	130°C	149°C ^(xx)	133°C ^(x)	177°C ^(xxx)
Schmelz- punkt	958°C	898°C	959°C ^(xxx)	897°C ^(x)	838°C ^(x)
Vickers- Härte HV	38,3;39,7	17,2	---	---	---
Knoop- Härte HK	37,0	30,7	---	---	---
differen- tielle Thermo- spannung α gegen Cu [$\mu V/grad$]	-112 (-120)	-150 (-160)	-120 ^(xx) gegen Cu	-150 ^(x) gegen Al	+850 ^(x)
elektr. Leit- fähigkeit σ bei 20°C [$\Omega^{-1}cm^{-1}$]	2,81.10 ² (2,72.10 ²)	2,21.10 ² (6,14.10 ²)	5.10 ² ^(xx)	10 ³ ^(x)	2,5.10 ⁻³ ^(x)
Wärmeleit- fähigkeit λ [Watt/cm.grad]	1,032.10 ⁻² (1,08.10 ⁻²)	3,66.10 ⁻² (3,6.10 ⁻²)	---	---	---
Effektivität z [grad ⁻¹]	3,27.10 ⁻⁴ (3,70.10 ⁻⁴)	1,36.10 ⁻³ (4,36.10 ⁻³)	---	---	---

(x) L. Junod (28), (xx) O. Böttger (6), (xxx) K. Hansen (20),
(xxxx) M. H. Webb (23)

Eine Ionenleitfähigkeit (P.Junod (28)) des Silberselenids Ag_2Se im Gebiet von 50°C bis 130°C zum Phasenumwandlungspunkt ist nach Messungen der magnetischen Widerstandsänderung nicht wahrnehmbar, im Gegensatz zum Silbersulfid Ag_2S (M.H.Hebb (23)). Der Elektronenanteil der Leitfähigkeit ändert sich exponentiell mit $1/T$. Neben der Möglichkeit, daß Silberatome auf Zwischengitterplätzen vorkommen, wird als analoge Schlußweise zu Untersuchungen von E.Mollwo (42) am Kaliumjodid, bei dem aus optischen Absorptionsmessungen in Abhängigkeit des Joddrukkes bzw. der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Jodüberschuß J_2 -Moleküle und J^- - Ionen im Kristall gefunden wurden, angenommen, daß ein ähnlicher Prozeß auch bei diesen Verbindungen vorkommt. Ein selbständiger Beweis für die Existenz von gelösten Schwefelmolekülen S_2 in Silbersulfid und gelösten Se_2 -Molekülen in Silberselenid ist noch nicht bekannt, noch ist es gelungen, durch paramagnetische Suszeptibilitätsmessungen diese geringen Konzentrationen der X_2 -Molekeln ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) nachzuweisen. Die Breiten der verbotenen Zonen (Aktivierungsenergien) für Silberselenid bzw. Silbersulfid ($E_{\text{Ag}_2\text{Se}} = 0,07 \text{ eV}$ und $E_{\text{Ag}_2\text{S}} = 1,3 \text{ eV}$ (P.Junod (28)) sind aus Leitfähigkeitsmessungen und Halleffektmessungen bestimmt worden.

Energiebandmodell der Ag_2X -Verbindungen

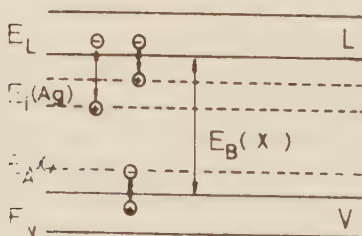


Abb.48:

L = Leitfähigkeitsband,
V = Valenzband

- $E_B(X)$ = energetische Breite der verbotenen Zone bei Ag_2X -Verbindungen ($X \cong S, Se, Te$)
 $E_i(Ag)$ = mögliche Donatortermine der Ag-Einlagerungen
 $E_A(X)$ = mögliche Akzeptortermine der X-Einlagerungen

Zusammenfassend läßt sich als Modell der n-leitenden Ag_2X -Verbindungen ($X \cong S, Se, Te$) annehmen, daß

die Elektronenleitfähigkeit durch eine Verteilung der Silberatome auf Zwischengitterplätzen auch bei stöchiometrischer Zusammensetzung hervorgerufen wird, daß

neutrale X_2 -Moleküle in den Kristallen vorhanden sind und

Ladungsveränderungen neben Umlagerungsprozessen zwischen X^- , X^- und Ag^+ stattfinden können, welche die n-Leitung beeinflussen.

Weiterhin wird beim Silbersulfid gemischte Leitfähigkeit (Elektronen- und Ionenleitfähigkeit, M.H.Hebb (23)),

beim Silberselenid keine wahrnehmbare Ionenleitung (P.Junod (28)) und

beim Silbertellurid (Th.Mohr (40), O.Böttger (6)) geringe Ionenleitung im Bereich von Zimmertemperatur und jeweiliger Phasenumwandlungstemperatur (vgl. Tabelle S.92) festgestellt.

Eine Vergrößerung des Silbergehaltes der Ag_2X -Verbindungen erhöht die Leitfähigkeit (A.Matthiessen (38)) und eine Verringerung der Elektronenkonzentration durch Zugabe von $X \cong (S, Se, Te)$ zu den stöchiometrischen Proben setzt die Leitfähigkeit herab (vgl. Abb.34, S.51).

IV.) 3) Zusammenfassung.

Aus den thermoelektrischen Untersuchungen und den Leitfähigkeitsmessungen der Systeme Silber-Tellur und Silber-Selen zusammen mit den Untersuchungen der Schmelzdiagramme, den Mikroschliffen und den Mikrohärtemessungen geht hervor, daß das Verhalten der Ag-Te- und Ag-Se-Legierungen ähnlich ist.

Bei allen Systemen Ag-Te, Ag-Se und Se-Te bestehen Zusammenhänge zwischen den Phasendiagrammen und den gemessenen Werten der differentiellen Thermospannungen, den elektrischen Leitfähigkeiten, den Wärmeleitfähigkeiten und den Mikrohärtten. Dieses Verhalten liegt an der Mikrostruktur der Proben, wie sie sich durch Monotektika, Eutektika und Verbindungsbildung entsprechend den Phasendiagrammen ergibt.

Im System Silber-Tellur wurde als einzige Verbindung das Silbertellurid Ag_2Te ermittelt; die nach M.Hansen (20) bzw. J.Appel (7) fragliche Verbindung Ag_3Te_2 wurde bei der Differential-Thermo-Analyse, den Mikroschliffen und Mikrohärtten nicht gefunden. Im System Silber-Selen hat sich als einzige Verbindung das Ag_2Se ergeben. Beim System Ag-Te gibt es ein Monotektikum zwischen Ag- Ag_2Te und ein Eutektikum zwischen Ag_2Te und Te. Beim System Ag-Se existieren zwei Monotektika (Mischungslücken) zwischen Ag- Ag_2Se und $\text{Ag}_2\text{Se-Se}$ (vgl. Abb.10,11; S.17,19).

In allen Meßdiagrammen der Systeme Ag-Te und Ag-Se liegen die Verbindungen Ag_2Te und Ag_2Se an singulären Punkten oder extremalen Stellen. Die Ursache hierfür liegt in der Kristallstruktur und der metallisch-kovalenten Bindung der Ag_2X -Verbindungen ($\text{X} \hat{=} \text{S, Se oder Te}$).

Der Leitungsmechanismus der n-leitenden Ag_2X -Verbindungen läßt sich so interpretieren: Es gibt bei den Ag_2X -Kristallen schon bei stöchiometrischer Zusammensetzung Silberatome auf Zwischengitterplätzen (Donatorenniveaus), die für die Elektronenleitfähigkeit verantwortlich sind. Die Elektronenleitfähigkeit hängt exponentiell von $1/T$ ab.

Weiterhin kann man annehmen, daß in den Kristallen neutrale X_2 -Moleküle vorhanden sind und Umlagerungsprozesse und Ladungsveränderungen zwischen X^- , X^{--} und Ag^+ (P.Junod (28), M.H.Hebb (23)) vorkommen, die aber noch nicht experimentell bewiesen werden konnten. Aus paramagnetischen Suszeptibilitätsmessungen (P.Junod (28)) ist wegen der geringen X_2 -Konzentration noch kein selbständiger Beweis gefunden worden. Eine geringe Ionenleitfähigkeit besteht beim Silbertellurid Ag_2Te im Bereich zwischen Zimmertemperatur und Phasenumwandlungstemperatur (O.Böttger (6), Th.Mohr (40)) und keine wahrnehmbare Ionenleitfähigkeit beim Silberselenid Ag_2Se (P.Junod (28)), dagegen eine beträchtliche Ionenleitfähigkeit beim Silbersulfid Ag_2S in diesem Temperaturbereich (M.H.Hebb (23)).

Legiert man zu den Ag_2X -Proben ($X \in S, Se$ oder Te) metallisches Silber, so erhöht sich die elektrische Leitfähigkeit. Der Einbau von überschüssigem p-leitenden Selen oder Tellur in die Ag_2X -Kristalle vermindert die Leitfähigkeit. Selen hat den Charakter eines Isolators und Tellur den eines Halbmetails. Als kurze Zusammenstellung gibt die folgende Tabelle Aufschluß über die thermoelektrischen und Leitfähigkeitseigenschaften der reinen Elemente Ag , Te und Se sowie der Verbindungen Silbertellurid und Silberselenid mit Effektivitäten zwischen 10^{-4} bis 10^{-3} $[grad^{-1}]$.

Material	differentielle Thermo- spannung α [$\mu V/grad$]	elektr. Leitfähigkeit σ [$\Omega^{-1}.cm^{-1}$]	Wärmeleitfähigkeit λ [Watt/cm.grad]	Effektivität z [$grad^{-1}$]
Ag	-0,1	$6,65.10^5$	4,0	$(1,66.10^{-9})$
Te	+450(465)	$9,08.10^{-1}$ $(1,61.10^{-1})$	$1,02.10^{-2}$	$(1,80.10^{-5})$ $(0,32.10^{-5})$
Se	+1260	$(7,80.10^{-10})$	$2,18.10^{-3}$ $(2,47.10^{-3})$	$(5,7.10^{-13})$ $(5,0.10^{-13})$
Ag_2Te	-112(-120)	$2,81(2,78).10^{+2}$	$1,082(1,08).10^{-2}$	$3,27(3,70).10^{-4}$
Ag_2Se	-150(-160)	$2,21(6,14).10^{+2}$	$3,66(3,6).10^{-3}$	$1,36(4,36).10^{-3}$

Das System Selen-Tellur bildet eine lückenlose Mischkristallreihe. Die geringen Abweichungen der Soliduskurve vom Vegard'schen Gesetz (L.Vegard (70, 71)) liegen in der Verkürzung des van der Waal'schen Abstandes zwischen den Selen- und Tellurketten. Beim Selen-Tellur existiert ein kovalenter Bindungsanteil. Die theoretische Soliduskurve (J.J.van Laar (34)) ergibt näherungsweise die experimentellen Werte. Die Abweichungen beruhen auf der Annahme einer idealen Mischung und der Temperaturunabhängigkeit der Schmelzwärmen.

Die Leitfähigkeitseigenschaften dieses Systems lassen sich durch eine fast lineare Änderung der energetisch verbotenen Zone (I.Rosenman (57)) von $E_{Te} = 0,32 \text{ eV}$ zu $E_{Se} = 0,58 \pm 0,02 \text{ eV}$ als Funktion der Zusammensetzung verstehen.

V.) 1) Anhang:

1) Literaturverzeichnis.

- 1 J.Appel : Diss.: Über elektr., optische und strukturelle Eigenschaften d. halb-leitenden Metall-Tellur-Verbindungen etc., TH Braunschweig, (1955)
- 2 " : Physica 20, 11, 1110, (1954)
- 3 " : Zts. Naturforschung, Bd. 10a, 530, (1955)
- 4 R. Becker : Theorie der Wärme, Springer, Berlin, (1955)
- 5 C.E. Birchenall : Physical Metallurgy, McGraw-Hill, New York, (1959)
- 6 O. Böttger : Wiss. Zts. Universität Halle, 731, (1959)
- 7 " : Wiss. Zts. Universität Halle, 1053, (1959)
- 8 G. Busch : Ergebn. d. exakt. Naturwiss., Bd. XXIX, 145, (1956)
- 9 H.B. Callen : Physic. Rev., 73, 1349, (1948)
- 10 A.J. Dekker : Solid State Physics, Prentice Hall, (1960)
- 11 F. Eckhart : Phys. stat. sol. 3, 1247, (1963)
- 12 W. Henrion : Handbuch d. Physik, Bd. XX, Springer, Berlin, (1957)
- 13 S. Flügge : Lexikon d. Physik, Stuttgart, (1950)
- 14 H. Franke : Das Thermoelement als Strahlungsmesser, Zts. Angew. Physik, Bd. 3, 467, (1951)
- 15 L. Geiling : Handbuch der anorganischen Chemie, (Selen), Teil A, B, Verlag Chemie, Weinheim, (1953)
- 16 Gmelin : Handbuch der anorganischen Chemie, (Tellur), Verlag Chemie, Berlin, (1940)
- 17 E. Grison : J. chem. Phys., 19, 1109, (1951)
- 18 S.R. de Groot : Thermodynamik irreversibler Prozesse, Bibliogr. Institut, Mannheim, (1960)
- 19 R. Haase : Thermodynamik der Mischphasen, Springer, Berlin, (1956)
- 20 M. Hansen : Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, (1958)
- 21 H. Hauffe : Reaktionen mit festen Stoffen, Berlin, (1953)
- 22 E. Haughton : The Constitutional Diagrams of Alloys, 4, Grosvenor Gardens, London, (1956)

- 23 M.H.Hebb : J.Chem.Phys.,Vol.20,1,185, (1952)
- 24 C.H.Hodgman : Handbook of Chemistry and Physics, Chem.Rubber Publ.,Cleveland,Ohio, (1962)
- 25 W.Hume-Rothery : The Structure of Metals and Alloys, Institute of Metals, London, (1936, 1954)
- 26 A.J.Joffe : Physik der Halbleiter, Akad.Verlag, Berlin, (1957)
- 27 " : Halbleiter-Thermoelemente, Akad. Verlag, Berlin, (1957)
- 28 P.Junod : Relations entre la structure cristalline et les prop. électr. des comb...., Helv.Acta, 32, 567, 601, (1959)
- 29 E.Justi : Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus fester Stoffe, Göttingen, (1948)
- 30 R.Kiefer : Hartstoffe und Metalle, Springer, Wien, (1953)
- 31 F.Kohlrausch : Praktische Physik, Bd.II, Teubner, Stuttgart, (1956)
- 32 T.Krist : Werkstoffprüfung, Fachbuchverlag, Leipzig, (1952)
- 33 F.W.Küster : Logarithm.Rechentafel, de Gruyter Verlag, Berlin (1962)
- 34 J.J.van Laar : Z.physik.Chemie, 55, 435, (1906)
- 35 Landolt-Börnstein : K.H.Hellwege, Springer,Berlin, Bd.II,6,Elektrische Eigenschaften, (1959)
- 36 " " : W.Roth, K.Scheel, Bd.I, Springer, Berlin, (1927)
- 37 W.P.Lawson : Semiconductor Monographs, Scienn. Publ.,London, (1958)
- 38 A.Matthiessen : Ann.d.Phys.und Chemie, 122, 19, C.Vogt (1864)
- 39 J.W.Mellor : A Comprehensive Treatise on Inorgan. and Theoretical Chemistry, Vol.X, Green & Co., London, (1956)
- 40 Th.Mohr : Ann.Phys.14, 367, (1954)
- 41 T.H.Mohr : Ann.Phys.,6.Flg.12, 175, (1953)
- 42 E.Mollwo : Ann.Phys.,5, 29, 394, (1937)
- 43 G.C.Mönch : Ann.Phys.,6.Flg.14, 363, (1954)
- 44 " : Ann.Phys.,6.Flg.12, 4-6, 161, (1953)

- 45 L.F.Mondolfo : A Statistical Approach to Equilibrium Diagrams, Trans.of Met.Soc.of Aime, Vol.224, 164, (1962)
- 46 T.S.Moss : Optical Properties of Semiconductors, Butterworths Scient.Publ., (1959)
- 47 N.F.Mott : Theory of Properties of Metals and
H.Jones Alloys, Oxford, University Press, (1958)
- 48 N.F.Nye : Physical Properties of Crystals, Oxford, (1957)
- 49 L.Onsager : Phys.Rev., 37, 405, (1931)
- 50 W.B.Pearson : Handbook of Lattice Spacing etc., London, Pergamon Press, (1958)
- 51 G.Pellini : Atti accad.naz.lincci (2),19, 415,
E.Quercigh (1910)
- 52 G.Pellini : Gazz.chim.ital.45, 533, (1915)
- 53 C.G.Peters : Metals in Thin Layers-Their Microhardness, Metals alloys, 10, Nr.3, 292, (1940)
- 54 S.A.Pogodin : Ann.Sect.Anal.phys.chim.,Leningrad, 17, 193, (1949)
- 55 M.Polke : Phys.stat.sol.3, 1885, (1963)
- 56 C.Reichert : 'Kofler' Mikroheiztisch etc.,Wien, (1954)
- 57 I.Rosenman : Propriétés magnétoélectriques etc., Phys.stat.so.3, 1429, (1963)
- 58 J.F.Rowland : Amer.Mineral 36, 471, (1951)
- 59 K.Sagel : VDI Zts.DK.621,565,83; 537, 32,(1962)
- 60 " : Umschau Nr.11,Juni,345, (1962)
- 61 " : Metall, Sonderdruck H2, 16,J.,87, (1962)
- 62 E.H.Sargent : Table of Periodic Prop.of Elements, Chicago, (1962)
- 63 A.P.Saunders : J.Phys.Chem., 4, 423, (1900)
- 64 W.T.Schrenk : J.Am.Chem.Soc.48, 131, (1926)
B.L.Browning
- 65 H.Schumann : Metallographie, VEB-Verlag, Leipzig, (1962)
- 66 W.J.Smothers : Differential Thermal Analysis, Chem.Publ., New York, (1958)

- 67 E.Spenke : Elektronische Halbleiter, Berlin,
(1956)
- 68 R.M.Thompson : Amer.Mineral 36, 458, (1951)
- 69 C.Tubandt : Zts.Elektrochemie, Bd.39, Nr.4,
(1933)
- 70 L.Vegard : Z.Phys., 5, 17, (1925)
- 71 " : Z.Krist., 67, 239, (1928)
- 72 K.Wefers : Zts.'Aluminium', 39, 542, (1963)
- 73 H.v.Weingraber : Technische Härtemessung, C.Hanser
Verlag, München, (1952)
- 74 H.H.Willard : Grundlagen der quantitativen Analyse,
N.H.Furman Springer, Wien, (1950)
- 75 H.Winter : Untersuchungen über d.plastische Ver-
halten von Metallen etc., Diss.,
Universität Ffm/M., (1959)
- 76 U.Zorll : Ann.Phys., 6.Flg.14, 368, (1954)

2) Alphabetisches Verzeichnis der in dieser Arbeit
verwendeten Symbole.

a	Gitterparameter; Seitenfläche eines Quadrates bzw. Rhombus
A (α, r)	Verteilungsparameter (WFL)
	Phasenbezeichnung (Hochtemperaturmodifikation; Thermokraft [$\mu\text{V}/\text{grad}$])
(α, α')	Winkel
b	Phasenbezeichnung (Tieftemperaturmodifikation)
(β, β')	Winkel
$C_p(T)$	spez. molare Wärme bei konstantem Druck als Funktion der Temperatur T
d	Durchmesser
d_i	Eindrucksdiagonale eines Vickersdiamanten
DTA ₁ bzw. DTA ₂	Differential-Thermo-Analysator, Bereich 1, Bereich 2
$\text{div } \vec{a} = \nabla \vec{a}$	Divergenz
$\mathcal{E}$	Energieparameter [eV/%]
η	Kühlungskoeffizient ("Wirkungsgrad")
$\mathcal{E}$	Elektrische Feldstärke
E_B	energetische Breite der verbotenen Zone
$(\frac{e}{k})^2$	$1,33 \cdot 10^{+8} [\text{grad/Volt}]^2$
e	Elementarladung
$e_{A,B}(T) = \alpha(T)$	differentielle Thermospannung als Funktion der Temperatur
$E_{A,B}^{T_u, T_o}$	integrale Thermospannung der Metallpaare A, B
E_X	zu messende unbekannte Spannung
F	$F = \frac{\sqrt{e_2}}{\sqrt{e_1}} \cdot \frac{T_1}{T_2}$ konstanter Faktor
f_i	Aktivitätskoeffizienten
$\Delta \varphi$	$\Delta \varphi = E_{A,B}$ integrale Potentialdifferenz
$F_r(\mu^*)$	Fermiintegral
G	Galvanometer
H_{oi}	molare Bezugsenthalpie
$H(T, p)$	molare Enthalpie als Funktion von Druck p und Temperatur T

HK bzw. HV	Knoop- bzw. Vickers-Härte
i	Index; Phasenindex
I	elektrischer Strom bei der Messung
J_i	bel. Ströme
j_x	x-Komponente der Stromdichte
j_u	Energiestromdichte
j_s	Entropiestromdichte
k	Boltzmannsche Konstante ($k=0,86 \cdot 10^{-4}$ [eV/grad])
$(\frac{k}{e})^2$	$0,75 \cdot 10^{-8}$ [Volt/grad] ²
L	Länge; (Wiedemann-Franz-Lorenz-Zahl)
L_{ij}	Ondagersche Koeffizienten
l	Probenlänge
l_i	Liquidus-Kurve (flüssige Phase)
λ	Wärmeleitfähigkeit
λ_{ee}	Elektronenwärmeleitfähigkeit
λ_{gi}	Gitterwärmeleitfähigkeit
λ_i	$\lambda_i = - \frac{\sqrt{\lambda_{oi}}}{R}$ molare Schmelzwärme/Gas-konstante R
$\sqrt{\lambda_{oi}}$	molare Schmelzwärme des i-ten Stoffes
μ	chemisches Potential
μ_{oi}	chemisches Bezugspotential
μ^*	$\mu^* = \frac{\mu}{4T}$ reduziertes chemisches Potential
m_n^*, m_p^*	effektive Masse der Elektronen, Löcher
μ_n^*, μ_p^*	Beweglichkeit der Elektronen, Löcher
M	Abkürzung $M = \sqrt{1 + 1/2z(T_o + T_K)}$
n	negative Ladungsträger
O	Oberfläche
ω	Güteziffer
p	Gewicht in Pond; p-leitend, positive Ladungsträger
P	Kraft
$\Pi_{A,B}$	Peltierkoeffizient
Q	Wärme

Q_J	Joule'sche Wärme
Q_{trans}	Transportwärme
q	Probenquerschnitt
R_{max}	maximale Ritzhärte
R	Widerstand [Ohm]
R_i	innerer Widerstand
R_N	Normalwiderstand
ρ	spezifischer Widerstand
r	Gitterparameter
s	$s = S/M_{\text{gesamt}}$ spez. Entropie/Masseneinheit; $s = \frac{a + b + c}{2}$ Seitenmittel
s_i	Soliduskurve
σ (s)	'Entropiequelle'
σ	elektrische Leitfähigkeit [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]
$S_{\text{I, II, III}}$	Schmelzenbereich der Zusammensetzung I, II, III
Sch	Schreiber
t	Eindringtiefe eines Vickers-Diamanten
T	Temperatur
t_g	Tangens-Funktion
T_C	Curie-Temperatur
T_I	Temperatur der Vergleichsstelle (Inert- system)
T_{Pr}	Temperatur der Probe
ΔT	Temperaturdifferenz
T_o, T_u	Temperatur des oberen (unteren) thermo- statisierten Halters
T_K	Temperatur der kalten Lötstelle
T_m	$T_m = \frac{T_u + T_o}{2}$ Mittelwert der Tempe- ratur

u	$u = U/M_{\text{gesamt}}$	spez.innere Energie/Mas- seneinheit
U_N		Gleichspannung einer Batterie
V		elektrische Spannung
x_i	$x_i = \mathcal{J}_i$	Molenbruch der i-ten Kom- ponente
z		Effektivität (thermoelektrischer Wir- kungsgrad

3) Verzeichnis der Abbildungen.

<u>Abb.-Nr.:</u>		<u>Seite:</u>
1	$C_p(T)$ -Verlauf des Inertmaterials Nickel	3
2	Schaltung der Thermoelemente bei der D-T-A	5
3	Blockschaltbild	5
4	Lindeck-Rothe-Kompensator	6
5	Schreibstellen, schematisch	7
6	Quarzapparatur mit Nickeltiegel	8
7	Photographie: Nickeltiegel und Ofenhalterung	8
8	Schematisches Diagramm des Aufheizungs- bezw. Abkühlungsvorganges bei der D-T-A	9
9	Meßstreifen der Eichsubstanz Blei	10
9a	Meßstreifen der D-T-A-Apparatur	12
9b	Schematische Darstellung der Umwandlungs- isothermen eines dreiphasigen Zweikom- ponentensystems	13
10	Schmelzdiagramm: Silber-Tellur	17
11	Schmelzdiagramm: Silber-Selen	19
12	Dampfdruckkurven der verschiedenen Modi- fikationen des Selen (A.P.Saunders (63))	21
13	Schmelzdiagramm: Selen-Tellur	22
14	Experimentelle und theoretische Solidus- kurve des Systems Selen-Tellur	24
15	Schliffbild: Ag + 2,57 Atom% Te	27
16	Schliffbild: Ag + 13,1 Atom% Te	27
17	Schliffbild: Ag + 31,4 Atom% Te	27
18	Schliffbild: Ag + 39,4 Atom% Te	27
19	Schliffbild: Ag + 66,5 Atom% Te	27
20	Schliffbild: reines Tellur	27
21	Schliffbild: reines Silber	29
22	Schliffbild: Ag + 4,11 Atom% Se	29
23	Schliffbild: Ag + 15,9 Atom% Se	29
24	Schliffbild: Ag + 31 Atom% Se	29
25	Schliffbild: Ag + 34 Atom% Se	29

Fortsetzung: Verzeichnis der Abbildungen.

<u>Abb.-Nr.:</u>		<u>Seite:</u>
26	Schliffbild: Ag + 56,1 Atom% Se	29
27	Schliffbild: Ag + 65 Atom% Se	30
28	Schliffbild: reines Selen	30
29	Thermoleiterkreis, schematisch	31
30	Schalbild zur Thermospannungsmessung	34
31	Gesamtaufnahme der Thermospannungsmeß- anordnung	35
32	} Differentielle Thermospannungen α gegen Kupfer der Systeme Ag-Te, Ag-Se und Se-Te	39
32a		
33	Keithley-Brücke	46
34	} Leitfähigkeiten σ und spezifische Wider- stände ρ der Systeme Ag-Te, Ag-Se und Se-Te	51
34a		
35	Wärmeleitfähigkeit am linearen Leiter	57
36	Wärmeleitfähigkeitszelle, schematisch	58
37	Wärmeleitfähigkeit λ der Systeme	63
38	Wiedemann-Franz-Lorenz-Zahl für den Wert $r = 0$	66
39	Zusammenhang von α , σ und λ (K.Sagel (61))	69
40	Die quadratische Vickers-Pyramide	73
41	Die rhombische Knoop-Pyramide, schematisch	74
42	Meßtisch-Aufsicht	75
43	Rhombische Knoop- und quadratische Vickers- Eindrücke	76
44	Vickers-Eindruck bei 1 kp-Belastung	76
45	Härtemessung am System Ag-Te Vickers-Härte HV und Knoop-Härte HK	81
46	Härtemessung am System Ag-Se Vickers-Härte HV und Knoop-Härte HK	82
47	Härtemessung am System Se-Te Vickers-Härte HV und Knoop-Härte HK	83
48	Energiebandmodell der n-leitenden Ag ₂ X-Verbindungen	92

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Herbert Staude, danke ich herzlich für die Erteilung des Themas, die Förderung und die wertvollen Hinweise bei der Durchführung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Hermann Hartmann danke ich für die freundliche Aufnahme in seinem Institut der Physikalischen Chemie hier in Frankfurt am Main.

Herrn Dr. K. Steimel, Herrn Dr. O. Böttger (Forschungsinstitut der A.E.G.) und nicht zuletzt unserer Werkstatt möchte ich für viele Hinweise und ihre Hilfe danken.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir opferbereit trotz schwerer Zeiten meine Ausbildung ermöglicht haben.

L e b e n s l a u f .

Ich wurde am 8. Mai 1937 in Wannow bei Aussig/Elbe im Sudetenland als Sohn des Bankbeamten Eduard Schermann und seiner Frau Henriette, geb. Kerschner, geboren.

Im September 1943 trat ich in die Volksschule in Wannow ein. Im Juli 1945 wurden wir von den Tschechen vertrieben und verloren unseren gesamten Besitz. Der Schulbesuch war wegen der Kriegswirren nur bedingt möglich. 1947 beendete ich die Volksschule mit der 4. Klasse und trat in das Staatliche Realgymnasium in Michelstadt im Odenwald ein, wo ich bis zur Untertertia verblieb. Nach der Übersiedlung nach Wiesbaden im Jahre 1951 besuchte ich hier das Gutenberg-Realgymnasium bis zum Abitur im Frühjahr 1957.

Anschließend begann ich im Sommersemester 1957 das naturwissenschaftliche Studium - Mathematik und Physik - an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt/M.

Unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Herbert Staude fertigte ich meine Diplomarbeit über das Thema "Thermoelektrische und Leitfähigkeits-Messungen am System Ag-Te" an. Meine Dissertation ist eine Fortführung und Erweiterung dieser Untersuchungen.

